

Title	CMP技術による厚膜Cu配線の精密微細加工に関する研究
Author(s)	松村, 義之
Citation	高知工科大学, 博士論文.
Date of issue	2008-03
URL	http://hdl.handle.net/10173/345
Rights	
Text version	author



Kochi, JAPAN

<http://kutarr.lib.kochi-tech.ac.jp/dspace/>

平成 20 年 3 月修了
博士（工学）学位論文

CMP 技術による厚膜 Cu 配線の精密微細加工
に関する研究

Research on Planarization Technology for Thin Cu Wiring
Line by Chemical Mechanical Polishing

平成 19 年 12 月 17 日
高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

学籍番号 1096101

松村 義之

Yoshiyuki Matsumura

内容便概

本論文は著者が、高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻博士後期過程在学中、高知工科大学総合研究所 平尾研究室において実施した研究成果についてまとめたものである。半導体の Cu 配線形成工程で用いられている Chemical Mechanical Polishing (CMP) 技術に着目し、Cu の精密研磨メカニズムを明らかにすると共に、高速研磨と高平坦な配線表面を実現する事を目的として、研磨スラリーの設計、配線パターン基板評価、新規防食剤を用いて電気化学評価及び薄膜分析、有限要素法による研磨パッド変形量のシミュレーション、研磨パッド表面粗さの分析に至る一連の研究結果をまとめたもので、論文は 7 章から成る。

第 1 章は、序論として本研究の背景と目的について概観し、論文の構成について述べた。

第 2 章は、本研究で使用する Cu CMP の研磨装置及び消耗部材、銅表面の薄膜分析方法とその原理を中心に述べた。

第 3 章では、スラリーの pH 領域及び酸化剤の濃度が、銅の反応速度に与える影響について電気化学手法を用いて評価し、銅表面の酸化状態を X 線光電子分光分析装置 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) で解析した。また、これらの解析結果より、強酸性領域で酸化銅の形成量が少なく、多くの Cu 水和物イオンを生成することができた。さらに、グリシンを添加することで銅グリシン錯体を形成し、Cu 研磨速度 $4.5\mu\text{m}/\text{min}$ を得たが、研磨による配線部の損失及び腐食問題が発生する事を明らかにした。

第 4 章においては、研磨パッドの変形量と配線損失量との関係を明らかにするため、研磨パッドの断面モデルを設計し、有限要素法を用いて配線部への接触荷重をシミュレーションした。その結果、研磨面圧 $210\text{g}/\text{cm}^2$ の条件では、研磨パッドの変形により、配線深さ $0.5\mu\text{m}$ まで接触する事を明らかにした。

第 5 章においては、研磨パッドの接触による銅配線の損失を防ぐため、芳香族化合物系の防食剤として、Benzo-triazole(BTA)、Tryle-triazole(TTA) 及び Calboxyl-triazole(CBTA)の 3 種類を用いて、銅配線の溶解及び配線損失の抑制効果について述べた。電気化学手法を用いて、各防食剤による腐食電流の抑制効果と研磨実験による研磨速度を評価し、ベンゼン環に対する修飾基を変える事で防食特性を変化できることを明らかにした。さらに、パターンウエハの研磨試験では、TTA を添加したスラリーにおいて、 $4.1\text{ }\mu\text{m/min}$ の研磨速度及び 100% のオーバー研磨においても配線損失量が 340nm に抑える事ができることを明らかにした。

第 6 章では、高速研磨に適した研磨パッドの表面状態について述べた。ここでは、研磨パッド表面粗さを詳しく分析し、より効率的に反応膜を除去する事ができる表面粗さについて評価した。

最後に第 7 章においては、本研究の総括を行った。

目次

第1章 序論

1.1 本研究の背景と目的	7
1.2 システムインパッケージ適用分野とその実装技術	12
1.3 Chemical Mechanical Polishing (CMP)による平坦研磨技術	13
1.4 本論文の構成	15

第2章 Cu CMP 技術の概要及び実験方法

2.1 緒言	16
2.2 研磨装置の構成	16
2.3 研磨試料および消耗剤	17
2.4 研磨スラリーと基板表面の解析装置	18

第3章 高速研磨のための Cu 研磨スラリーの研究

3.1 緒言	26
3.2 Cu 表面酸化量の過酸化水素水添加濃度依存性	28
3.3 錯化剤による Cu 表面への脆弱層の形成及びその解析	32
3.4 研磨実験による研磨速度と Cu 表面の平坦性の評価	36

第4章 有限要素法による配線部への研磨パッド接触圧の解析

4.1 緒言	45
4.2 解析方法の構築と研磨パッドによる配線部への接触圧の解析	45
4.3 パターンウエハによる実験値とシミュレーション結果の照合	53
4.4 まとめ	55

第5章 配線保護膜の形成と表面平坦化技術

5.1 緒言	56
5.2 芳香族系防食剤の官能基装飾による保護層の防食性及び 機械的強度の評価	59
5.3 配線保護膜の形成による配線パターンウエハの表面段差 解消性及び配線ディッシング耐性の評価	68
5.4 まとめ	73

第6章 高速研磨に適した研磨パッドの表面粗さ

6.1 緒言	74
6.2 研磨パッドの表面粗さとその制御方法	74
6.3 Cu 反応層の除去能力と表面粗さとの関係	77
6.4 まとめ	86

第7章 総括	87
--------------	----

参考文献

謝辞

研究実績

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

携帯電話や DSC/DVC に代表されるデジタル AV 機器の発展は、多機能化や高機能化という内部的な性能の向上に加え、小型化、薄型化という外部的な付加価値を、より高いレベルで要求し続けている。その結果、半導体部品にも性能の向上に加え、小型化、薄型化という特性を満たす構造が求められるようになってきた。これらの要求を満たす技術として、システムインパッケージ (System in Package: SiP) が開発された。これまでいくつかの半導体素子をマザーボード上でシステム化した機能ブロック部分を一つの半導体素子上で実現したシステムオンチップ (System on Chip: SoC) に開発が注力されてきたが、近年の商品サイクルの短さによる開発期間の短縮や、開発費用の観点から SiP の需要が急激に増加している。その理由として、SiP は、すでに開発が終了している複数の既存チップを低コストで1パッケージ化できる組み合わせの自由度にあった。これはパッケージの小型化、薄型化の要求を満たし、開発期間、開発費用の面で SoC と比較して大きな利点になっている。表 1 に代表的な従来パッケージング技法及び SiP 技法の一覧を示す。また、それら技法の特徴をまとめたものを表 2 に示す。

表 1 パッケージング技法の一覧

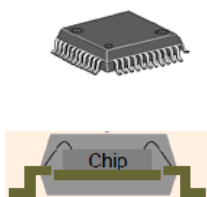
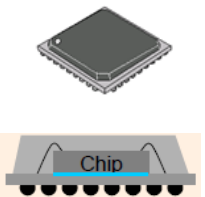
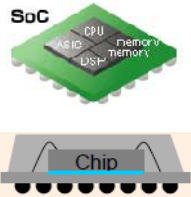
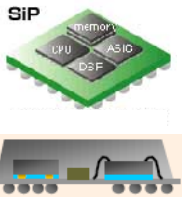
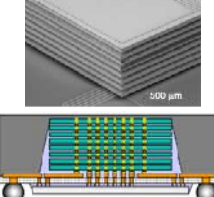
リード挿入型	グリッドアレイ配列型		SiP	
QFP (Quad Flat Package)	BGA (Ball Grid Array)	SoC (System on Chip)	表面実装型	3次元実装型
 <p>1チップをパッケージングし、リードフレームを周辺に配置</p>	 <p>1チップをパッケージングし、チップ下にピンを配置</p>	 <p>1チップ内に複数の機能回路を搭載</p>	 <p>複数チップを組み合わせてパッケージ化 (実装面積大)</p>	 <p>複数チップを組み合わせてパッケージ化 (実装面積小)</p>

表 2 各パッケージ技法の特徴

	パッケージ技法	搭載チップ数	マルチシステム化	小型化
従来技法	QFP (Quard Flat Package)	チップ単一型 (ICチップ1枚)	×	×
	BGA (Ball Grid Array)		×	×
	SoC (System on Chip)			×
SiP技法	平面集積型	チップ複合型 (数チップ可)		
	多層積層型	チップ複合型 (多数個可)		

QFP (Quard Flat Package) は、パッケージの裏面より複数のリード線が出ているタイプであり、パソコン向け CPU など広く使用されてきた。また、BGA (Ball Grid Array) は、パッケージ裏面に格子状に配列した半田ボールによる外部端子を形成し、多ピン化と高密度化を図ったタイプである。これら 2 つのパッケージング技法は、これまでの高性能多ピンパッケージの主流であったが、単数の IC チップしか搭載できないため、複数個の IC チップを必要とする基板の場合、それらの実装面積の増大が問題となる。

SoC は、1 つの IC チップ内に複数の機能を持った回路を形成する技法であり、例えば、ロジック回路やメモリー回路などを同一チップ内に搭載することが可能である。一方、課題としては、開発コストが高く、チップの汎用性及び搭載できるメモリー容量がチップサイズによって制限されるという問題点がある。

SiP は、大別すると表面実装型と 3 次元積層型があり、前者は、多種の IC チップを 1 パッケージにして機能化させる技法で、BGA を発展させた技法である。また、後者は、10 枚以上の IC チップを立体的に積層する技法でパッケージサイズがチップサイズまで小型化することが可能であり、チップサイズパッケージ (Chip size

package: CSP)が実現できるため画期的な技術である。この技法を実現するには、ウエハ薄化技術や積層するチップ間の配線技術が重要になってくる。

ウエハ薄化技術は、2001 年までに $25(\mu\text{m})$ 厚の技術開発が完了されており、製品レベルでは $60\mu\text{m}$ 厚チップが搭載されたパッケージが製造されている¹⁾。また、これまでに配線技術として、チップ間を金ワイヤーにより結線する技法(ワイヤーボンディング)が、確立されており下図 1 に示すように 3 次元積層に適用することが可能である。

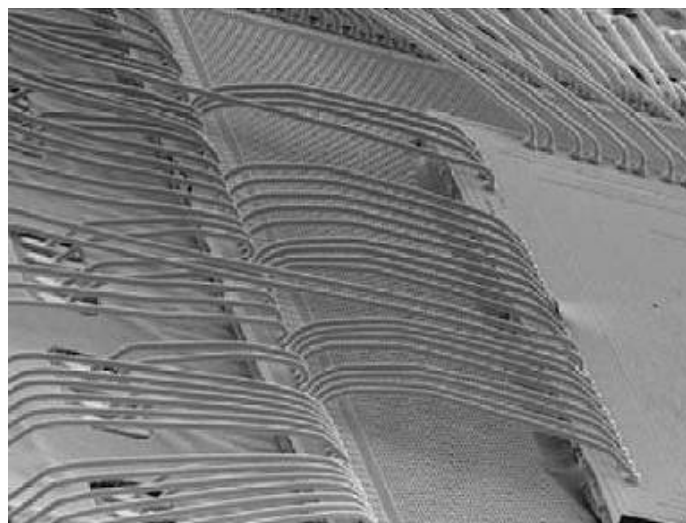


図 1 金ワイヤーによって配線された 3 次元積層の SEM 写真

しかしながら、複数の IC チップを積層する場合、立体的なワイヤー構成や端子数の増加により、その配線方法には限界がある。また、プリント基板との接合には、Au-Au 接合や Au-はんだ接合を用いたフリップチップ(Flip Chip :FC)工法が用いられてきたが、今後の SiP の多ピン化および薄化に対して新しい技術が求められている。そこで、ワイヤーボンディングに代わる新しい配線方法として、積層する IC チップ間をダイレクトに接合させる貫通電極技術が開発された。この技法を用いれば、ワイヤーなどの取り回し問題が解消されるだけでなく、ワイヤーやボンディングパッドなどのエリアが不要となるため、小型化を実現できる。貫通電極技術は、IC チップ内の上下を貫通する配線を形成し、さらに IC チップと

プリント基板とのコネクタとなる配線回路とバンプを形成させたインターポーザを接合することで構成される。図 2 に 3 次元実装による IC チップの積層方法とその断面構造を示す。

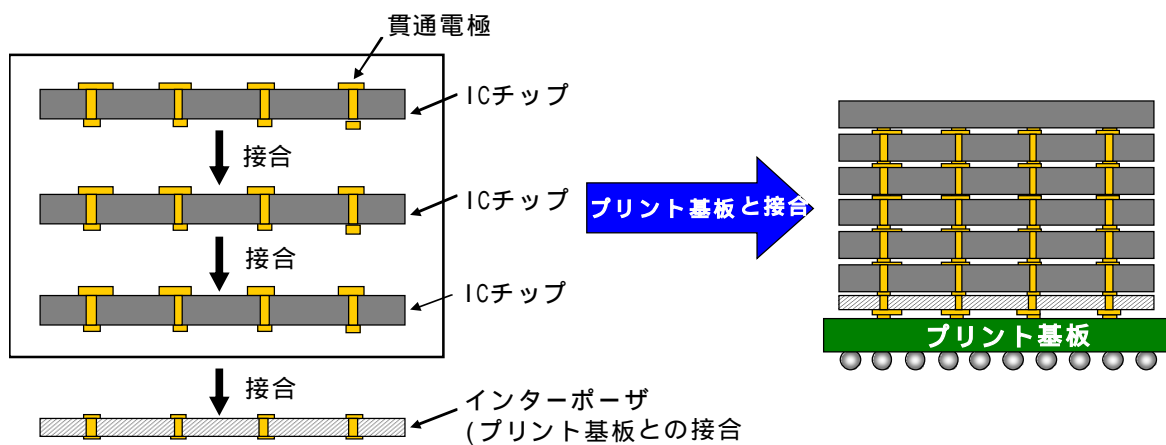


図 2 3 次元実装による IC チップの積層方法とその断面構造

また、図 3 に超先端電子技術開発機構 (Association of Super Advanced Electronics Technologies: ASET) に於いて 3 次元実装技術を用いて 3 層のシリコンウエハおよびインターポーザの積層実施例の SEM 断面写真を示す。

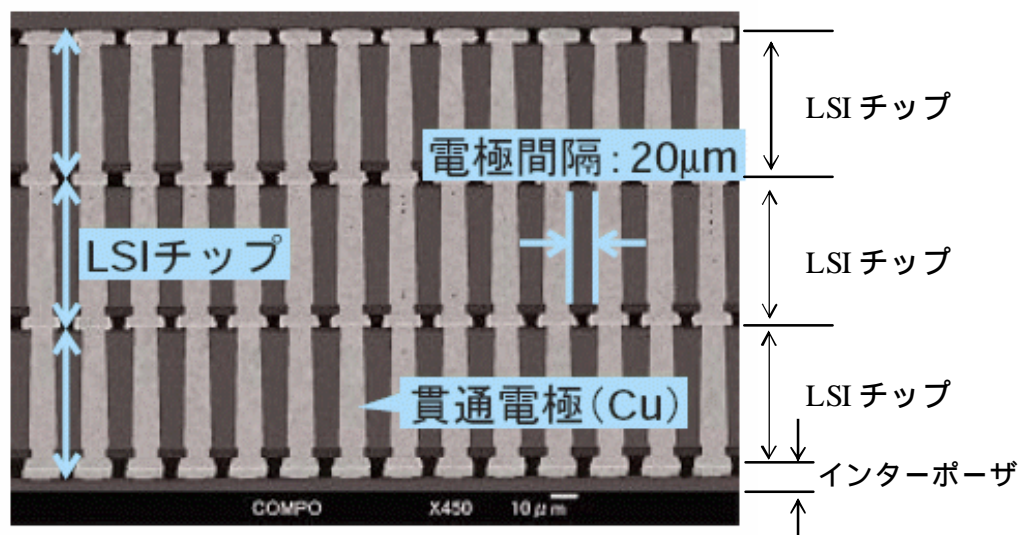


図 3 シリコンウエハにインターポーザ配線を形成された断面写真 (ASET)

このとき、インターポーザの基材には、半導体の製造工程で用いられているシリコンウエハが用いられており、深堀反応性イオンエッチング (Deep Reactive Ion Etching :D-RIE) にて孔径数十 μm 、深さ数百 μm の貫通孔が形成されている。また、この内部に充填される導電材として、主にポリシリコン、Cu 及びタングステンなどが挙げられるが、SiP のさらなる多層化および微細化に伴い、インターポーザのファインピッチ化が進むものと考えられ、常圧にて成膜が可能で、かつ抵抗値が低い Cu 配線が有利であると考えられている。

貫通孔に Cu 配線を形成する際、まず半導体デバイスの配線工程と同様に Cu シード層をスパッタリングで形成し、その上に電気メッキにより Cu を成膜する。しかし、インターポーザ内の直径 20 μm のビアを Cu メッキで埋め込む場合、10 μm 以上の不要な Cu 膜がシリコン基板上に成膜されてしまう。また、Cu 層の除去には、ドライエッチングを用いる事が出来ないため、ウエットエッチングもしくは半導体の配線工程に用いられる化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing: CMP) を用いる必要がある。ただし、数十 μm まで薄化したチップを積層する際、上下の貫通電極間の接続不良を防止するため電極表面を平滑に加工する必要がある。この時、チップ同士の接合工程で使用する金バンプの溶着による追従量を考慮しても、電極の損失量 (ディッシング) は、0.3 μm 以下であると考えられている³⁾。このため、ウエットエッチングよりも平坦性の面で優れる CMP による加工手法に対する需要が高まってくる。しかし、半導体デバイスで用いられている Cu 研磨プロセスでの加工速度は、1 μm /分以下であり、既存の Cu CMP プロセスを Cu 研磨量 10 μm 以上の SiP に適用すると、多くの時間を費やす事になる⁴⁾。このため、SiP の Cu 研磨に適した高速かつ高平坦性を兼ね備えた新しい Cu 研磨加工技術の開発が求められている。

本論文では、こうした技術課題を解決するため、CMP 技術を用いて厚膜 Cu 配線の高速平坦加工に関する研究を行ったものである。

1.2 システムインパッケージ適用分野とその実装技術

SiP は、複数の半導体チップを一つのパッケージに収め、一つのシステムとして機能させる役割を果たすため、システム機器の小型化、高機能化が同時に実現可能である。また、異種のプロセスの半導体をパッケージの中に混載することも可能である。図 4 に東芝セミコンダクター社による SiP 技術の適用例を示す。

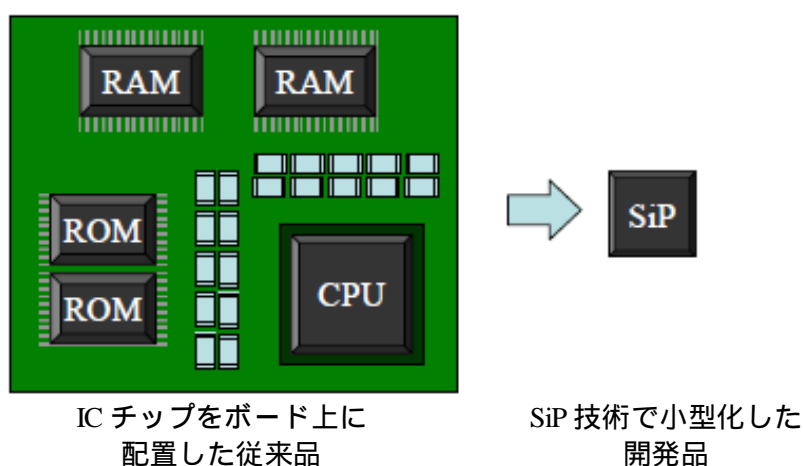


図 4 異種の IC チップを積層した SiP 技術適用例（東芝セミコンダクター社）

また、携帯電話などのモバイル機器向けに展開が期待される SiP 技術を用いて超小型に成功した GPS モジュール（新光電気工業株式会社）を図 5 に示す。さらに、メモリー関連では、既存のフラッシュメモリーを 4 層積層したものを 2 個搭載してメモリー容量を 4 倍に増大した SD カード（ATP Electronics 社）を図 6 に示す。本製品は、すでに販売されており、更なる容量増大が期待されている。こうした SiP 製品の展開例は、現状、チップ間の配線にワイヤーボンディングを用いられているため、多層化に課題がある。このため、更なる小型化、高速化追求のため、貫通電極によるチップ間の接続技術の確立が期待されており、今後、多くの分野に適用されると考えられている技術である。



図5 SiP技術を用いて超小型化に成功したGPSモジュール(新光電気株式会社)

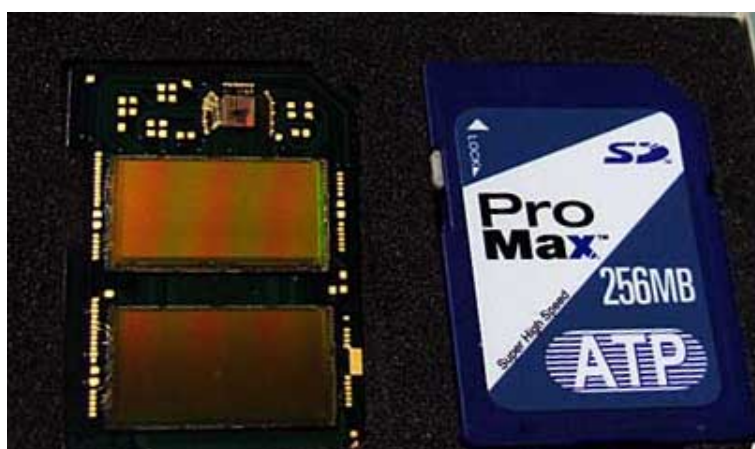


図6 SiP技術によって小型化されたフラッシュメモリー (J-SiP 株式会社)

1.3 CMPによる平坦研磨技術

CMP技術は、1991年に米国IBM社のKaufmanらによって提唱されて以来、半導体デバイスの超精密研磨加工技術として、その集積化技術を支えてきた。当初、 SiO_2 や AlO_2 などを対象とした機械研磨が中心であったが、化学反応性を付加したCu CMPが登場し、R.J.Gutmannらによってアルミナ砥粒を分散させた希硝酸との防食剤であるベンゾトリアゾール (BTA: Benzotriazole) の水溶液で研磨する方

法について報告がなされている⁵⁾。このような強酸系の研磨液としては Q.Luo らが硝酸第 2 鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) と BTA を組み合わせた研磨液として研磨特性を紹介している⁶⁾。錯体を形成して研磨する方法としては、J.M.Steigerwald らは Cu がアンモニア水溶液中で反応して Cu-アンミン錯体を形成する反応を利用した研磨方法について報告がなされている⁷⁾。また NH_4OH と BTA の水溶液をベースにして酸化剤として塩素酸ナトリウムを用いた研磨液について、Q.Luo らが報告している⁸⁾。

これら研磨液は、Cu に対して高い反応性を有する薬品を使用していることから、研磨中に局所的な腐食が進行してピットと呼ばれる腐食痕が発生し、又、研磨後の配線表面にはディッシング（配線上部にできる凹み）が発生することによる配線抵抗の増加が問題になる。また、これまで研究されてきた研磨スラリーは、半導体工程で用いられる Cu 厚み 1 ミクロン以下の Cu CMP 向けであるため、その研磨速度は $0.5\text{ }\mu\text{m/分}$ 程度であり、1 時間当たり 10 枚程度のウエハ処理能力を有している。一方、加工厚が数十 μm になるインターポーザを研磨した場合、ウエハ処理能力の大幅な低下が予測され、半導体デバイスと同等のスループットを得るためには研磨速度の大幅な高速化が必須になる。Preston の法則によれば、研磨プロセスの研磨速度 (Removal rate: RR) は、次式(1)で与えられる⁹⁾。

$$RR = k_p \nu \rho \quad (1)$$

k_p : スラリー特性等による固有値、 ρ : 研磨荷重、 ν : 相対速度

切削速度は、ターンテーブルを高速回転させる事で速くなるが、遠心力によりスラリーが飛散してしまう。また、加工圧を増加させる事により、切削速度の向上を期待できるが、ウエハ表面に傷が発生させる可能性がある。化学的な手法としては、研磨スラリーを加熱して反応性を高める方法や Fe 触媒などを添加する事による反応促進などが挙げられるが、何れも研磨スラリーの組成バランスを大きく崩してしまうため平坦な研磨仕上がりを得る事は出来ない。

1.4 本論文の構成

第 1 章では半導体部品の高性能化、高集積化及び低コストを実現できるパッケージング技法である SiP について説明し、パッケージング技術の背景と動向について述べた。また、研究方針として、今後 IC チップ及び貫通電極に適用される厚膜 Cu 配線の研磨工程に CMP 技術が必要であり、Cu 研磨速度の高速化の重要性について明らかにした。

第 2 章では、Cu CMP に使用される研磨スラリーによる Cu 表面への反応層の生成及びその機械的研磨のサイクル及び実験に用いた研磨装置の構成について述べる。また、研磨スラリーの特性を評価するための電気化学評価及びウエハ表面の分析に用いた評価機器について説明する。

第 3 章では、SiP の 3 次元実装に使用される厚膜 Cu 配線に Cu CMP を適用するため、高速研磨を可能にする Cu 研磨スラリーの研究及び配線部のディッシングに対する特性について明らかにする。

第 4 章では、配線部での研磨パッドの応力変形と第 3 章でのディッシング発生との関係を明らかにするため、有限要素法を用いてウエハと研磨パッドとの接触モデルを作成し、配線部に対する研磨パッドの接触面圧をシミュレーションし、実験値との関係について明らかにする。第 5 章では、研磨パッドによる配線部への接触及び腐食を抑制し、高速研磨性能を損なわない表面保護層を形成する防食剤について研究を行い、最適な防食剤の特性について明らかにする。

第 6 章では、高速研磨スラリーにより形成される反応層を効率よく除去するための研磨パッドの表面粗さ及びその制御方法について述べ、高速研磨スラリーを用いて研磨効率と表面粗さとの関係について明らかにする。

第 7 章において本研究の結論と述べるとともに研究成果の継承並びに将来展望について述べる。

第2章 Cu CMP 技術の概要及び実験方法

2.1 緒言

CMP を行うためには、研磨装置、研磨スラリー、研磨パッドなどからなる研磨消耗剤が必要となる。また、研磨後には、ウエハ表面を評価するため、Cu の膜厚測定や表面分析を行う必要がある。本章では、実験に用いた研磨装置、研磨消耗剤、分析装置について説明を行う。

2.2 研磨装置の構成

CMP の実験には、研磨対象物となるウエハを所定の圧力で水平に研磨パッドに押し付け、かつ研磨パッドを貼り付けている研磨定盤及びウエハを保持している研磨ヘッドの両方を時計方向に回転させる方式が広く使用されている。また、その構成には、研磨パッド表面を粗らし、研磨屑などの目詰まりを削り取るためのダイヤモンドコンディショナーや研磨スラリーを供給するための供給ノズルなども装備されている。図7にCMPで用いられる研磨装置の主な構成を記す。

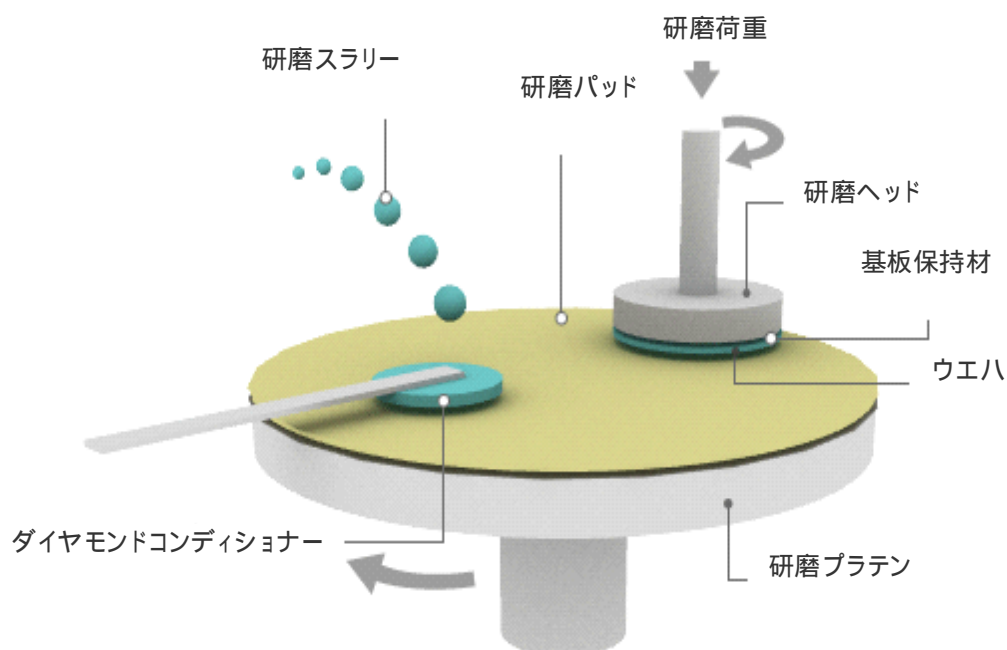


図7 CMPで用いられる研磨装置の主な構成

また、本実験では、40x40(mm)角に切断した小径ウエハを研磨するため、定盤の直径 300(mm)を有する卓上型半自動研磨装置 ECOMET4 (Buehler 社製) を用いた。その研磨装置の写真を図 8 に示す。

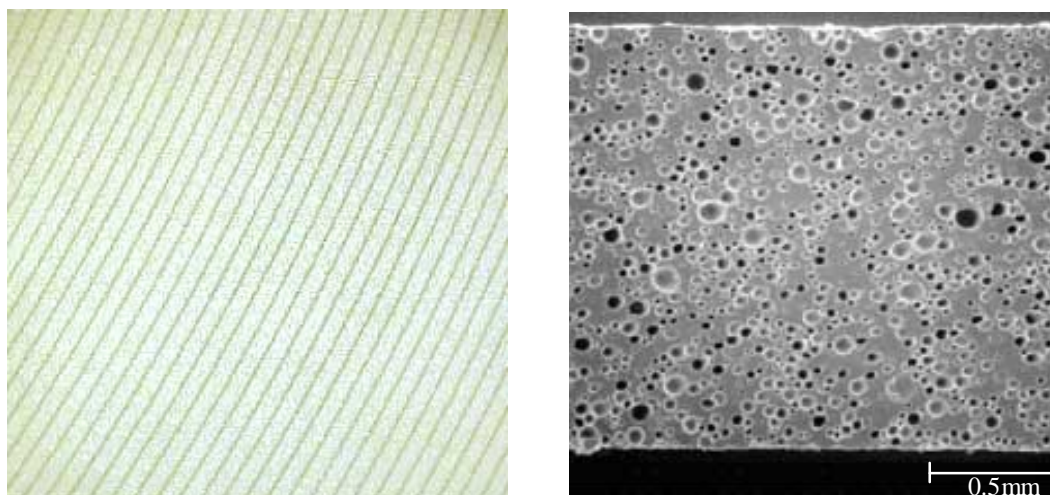


図 8 卓上型半自動研磨装置 ECOMET4 (Buehler 社) の概観図

2.3 研磨試料および消耗剤

実験で使用したウエハは、シリコンウエハ上に CVD (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法により SiO_2 を 100nm 製膜し、その上に Cu の拡散防止膜である Ta と Cu シード層をそれぞれ 25nm 及び 100nm 積層したものに $8\mu\text{m}$ の Cu の電気メッキを施したウエハを使用した。研磨パッドには、図 9 に示すマイクロポアを含むポリウレタン製研磨パッドに同心円上の溝を加工した IC1000 k-groove A2/P9 12inch (ニッタ・ハース株式会社製)、研磨パッドのコンディショナーにはディスク表面に直径 $150\mu\text{m}$ のダイヤモンドを電着により固定させた AD3BG-150855 (KINIK 社製) を用いた。研磨試験は、面圧 $5\sim 210\text{g}/\text{cm}^2$ 、ウエハと研磨パッドとの相対速

度を 1000mm/sec. 及び研磨スラリー流量 30 ml/min の条件下で実験を行った。また、研磨パッドのコンディショニングは、初期の研磨パッドブレイクイン工程として、荷重 18kg および周速度 1000mm/sec. の条件下で 10 分間純水をかけながら行った。さらに、間欠コンディショニングには、同条件にて 30 秒間行った。



(a) 研磨パッドの表面写真

(b) 研磨パッドの断面 SEM 写真

図 9 ポリウレタン製 IC1000 k-groove A2/P9 12inch (ニッタ・ハース(株)) の表面写真及び断面 SEM 写真

2.4 研磨スラリーと基板表面の解析装置

2.4.1 四探針法による Cu ウエハ膜厚の評価

研磨による Cu 膜の研磨量を評価する方法として、四探針法を用いた。これは、導電性薄膜のシート抵抗を測定する手法で、イオン注入、メタル CVD、シリコン基板など、半導体プロセスの評価及び管理に幅広く使用されている。薄膜の電気的特性を評価する際、シート抵抗による測定を行う。ここで、シート抵抗の定義を下式(2)に示す。

$$S = \frac{\rho}{t} \quad \text{式(2)}$$

s:シート抵抗、 ρ :抵抗率、t:膜厚

四探針法での測定では、下記の図 10 のように、両側の探針（P1、P4）から電流 I を流し、内側の探針（P2、P3）で電圧 V_a を測定する。また、図 11 にシート抵抗測定の概略図を示す。

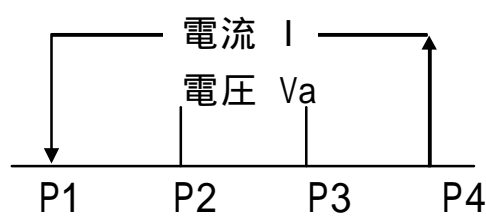


図 10 四探針の測定区分

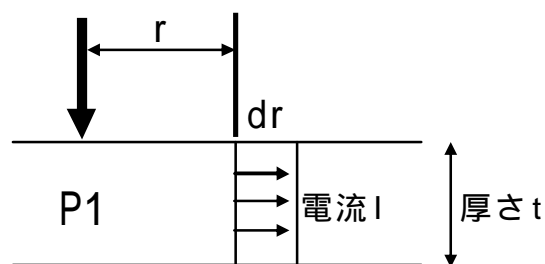


図 11 シート抵抗の算出概念

このとき、測定薄膜が十分大きく、針の間隔が等間隔であるとする、電極 P1 による P2P3 間の電位差は、薄膜が十分薄いとき、等電位線は、薄膜表面に対して垂直とみなすことができ、 r から $r + dr$ 間の電位差 dV の関係式をもとめると下式（3）のようになる。

$$dV = \frac{\rho}{2\pi t} \cdot \frac{dr}{r} \quad \text{式(3)}$$

ρ : 抵抗率、 t : 膜厚、 t : 膜厚

ここで、 ρ/t をシート抵抗 s に置き換え、電極 P2P3 間で積分する。ここで、四探針の間隔が等間隔であると、積分の結果は針の間隔に依存しなくなるため、積分の結果は、下式（4）のようになる。

$$V_1 = \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \cdot s \cdot I \quad \text{式(4)}$$

V_1 : 半径 r の円周、 s : 抵抗率、 t : 膜厚、 t : 膜厚

また、電極 P2 による電位差も式（4）と同じ値になるため、測定する電位差 V_a は、

上記の 2 倍になり、シート抵抗は下式 (5) となる。

$$s = \frac{1}{\ln 2} \cdot \frac{V_a}{I} \quad \text{式(5)}$$

実際の測定には、上式 (5) を用いてシート抵抗値を求め、Cu の膜厚に変換して出力する測定装置 OmniMap RS-35c (KLA-Tencor 社製) を使用した。また、Cu ウエハの測定点は、ウエハを直径方向に対して 20 点測定した。

2.4.2 研磨スラリーの Cu 表面に対する反応性の評価

研磨スラリーの Cu に対する反応速度の評価は、Cu 表面で発生する酸化還元反応の電子の移動を測定することが有効である。以下に、電気化学的手法を用いた反応速度の評価方法について述べる。研磨スラリーによる金属の反応評価は、陽極（アノード）側に対象とする金属、陰極（カソード）を研磨スラリー中に浸漬させて結線した図 12 に示す装置構成にて行うことができる。

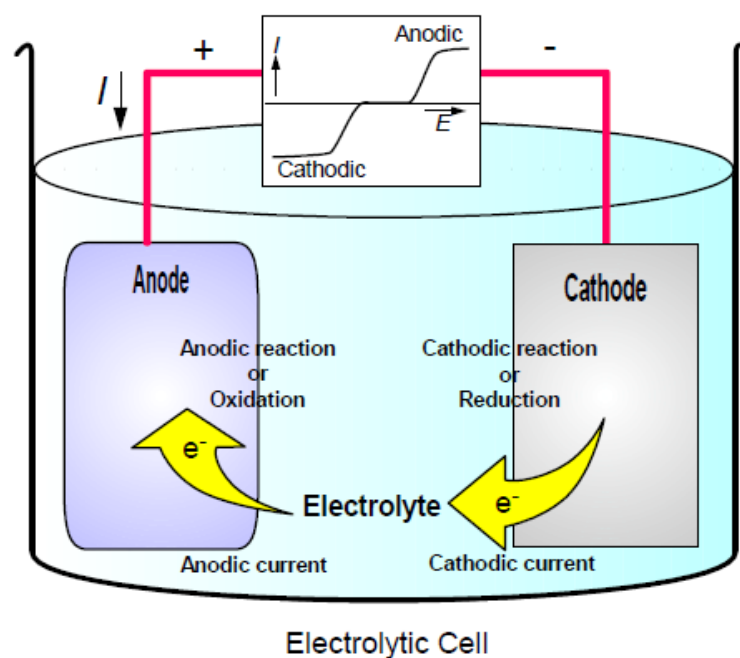
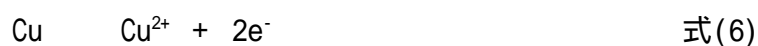


図 12 研磨スラリーによる Cu の反応性電気化学計測手法の簡略図

また、このとき研磨スラリーによるアノード側での金属溶解もしくは酸化物生成及びカソード側での還元反応のそれぞれ同時進行によって電流が発生する。なお、研磨スラリー中における Cu の反応は、Cu が水和イオンとして溶解する酸化反応である。また、この反応が進行する際、研磨スラリー中の酸化剤で還元反応が同時に生じる必要がある。これらの関係により、Cu の反応は、酸化反応と還元反応の組み合わせによって生じるので、両反応速度が等しいと考えられる。

<スラリー中における Cu の反応>

アノード (Cu 表面) 側での反応



カソード側での反応



ここで、研磨スラリーによる Cu 表面での反応は、化学反応およびスラリーのフラックスが律速となり、不均一になりやすい。そこで、アノード側の電極に回転機構を持たせてスラリー供給を均一にすることが有効である。さらに、これら電極での反応における電流量及びスラリーによって発生する電位差を評価する方法として、リニアスイープボルタンメトリー法がある。この方法は、両電極間に電源を設けて電極間の電位差を時間とともに走査させ、そのときに流れる電流値を測定することによって行う。そのときに使用する等価回路を図 13 に示す。

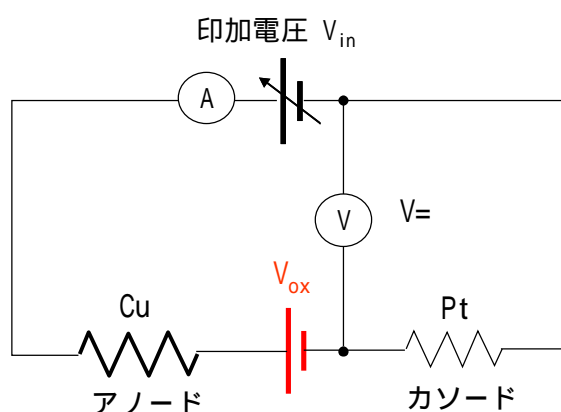


図 13 リニアスイープボルタンメトリー法に用いた装置の等価回路

ここで、 V_{ox} は、スラリーの持つ銅に対する酸化電位(反応力)、 V_{in} は印加電圧、 V_{ox} と V_{in} の電位差を示す。この手法は、溶液の金属に対する反応力・腐食性を評価する上で広く使用されている。ここで、等価回路の Cu 側(アノード側)に流れる電流 I の大きさは、Cu 表面で 1 秒間に電子授受する物質の量(単位: $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)、Cu 原子 1 個がやり取りする電子の n 数及びファラデー定数 F (単位: $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)、反応する Cu の表面積 A の積算によって求めることができる。さらに、1 秒間に電子授受する物質量は、Cu 表面における反応物の濃度に比例し、その比例定数 k を電子授受の速度定数という。また、電流 I は、アノード(酸化)電流 I_a とカソード(還元)電流 I_c の和であるため、下式(8)のように表すことができる。

$$I = I_a + I_c = nFA(k_a c_R - k_c c_O) \quad \text{式(8)}$$

酸化体濃度: c_O 、還元体濃度: c_R

さらに、 I を単位面積あたりの電流密度 i とするため、面積 A で式(8)を割ると下式(9)となる。

$$i = i_a + i_c = nF(k_a c_R - k_c c_O) \quad \text{式(9)}$$

ここで、Cu の標準電極電位 E° の電位を正方向にだけずらしたときの研磨スラリーにおける Cu の活性化エネルギー G^* は、初期のエネルギー状態 nFE° から $nF(+)$ となり、アノード反応及びカソード反応における活性化エネルギー G^* において、 nF の割合 ($0 < < 1$) をアノード反応、($1 -$) をカソード反応に割り振ると、式(10)と式(11)で表される。

$$\text{アノード反応: } G^* = nF \quad \text{式(10)}$$

$$\text{カソード反応: } G^* = (1 -)nF \quad \text{式(11)}$$

また、電位 ずらした時の活性化エネルギーの式(10)と式(11)において、 $c_R = c_O = c$ なら電流密度は次式で表される。

$$i = i_0 [\exp \pm nF / RT) - \exp \{ - (1 - \pm)nF \cdot / RT \} \quad \text{式(12)}$$

(i_0 : 交換電流密度 : 移動係数 n : 電子数 F : ファラデー定数 : 過電圧)

式(12)を Butler-Volmer(バトラー・フォルマー)の式という。ここで、式(12)の分極(電極電位)に対して、アノード電流 i_a とカソード電流 i_c を描けば、図 14 になる。これを腐食反応における電流電位曲線(ターフェルプロット)という。

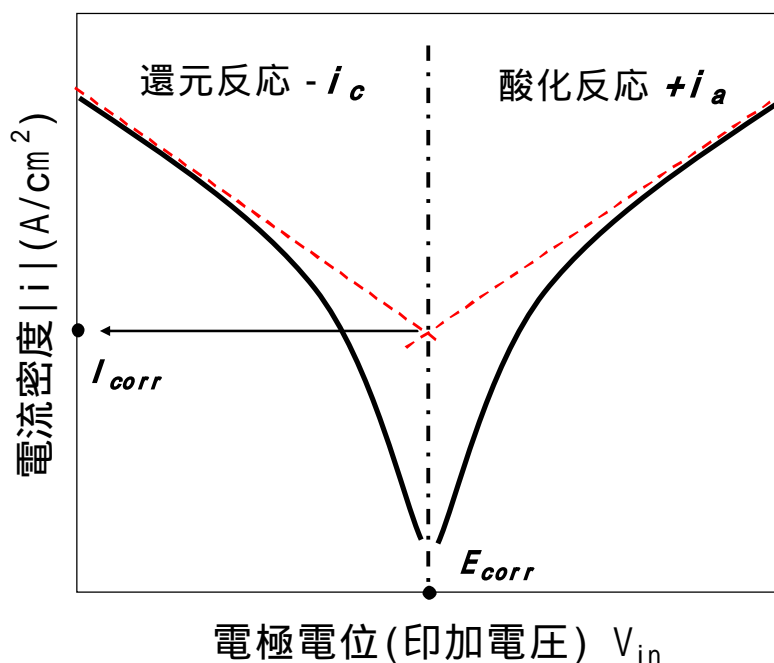


図 14 電流電位曲線(ターフェルプロット)の接線及び変極点による
腐食電流 I_{corr} と腐食電位 E_{corr} の求め方

また、図 14 に示すターフェルプロットにおいて、この曲線の変極点にあたる電極電位を研磨スラリーのもつ酸化還元電位 V_{corr} として求めることができる⁽¹⁰⁾。さらに、この曲線の接線同士の交点での電流密度を研磨スラリーによる Cu 表面に対する腐食電流 I_{corr} として求めることができる。この方法を用いて、実際の研磨スラリーの評価には、図 13 の等価回路をもつ電気化学測定装置 HSV-100(北斗電工社)を用いて、実験によってターフェルプロットを求めた。その測定装置の構成を図 15 に示す。また、測定には、表面積 1cm^2 円状の Cu 電極を研磨スラリー中に浸し、印加する電圧を変化させて電流値を測定する Linear Sweep Voltammetry (LSV) モードを用いた。

また、印加電圧の範囲は、-1000[mV]から+2000[mV]の範囲で電圧のスキャン速度10mV/sec.の条件を用いた。このとき参照電極には、標準水素電極を用いるため得られた電位は、標準水素電位に対する電位差となる。よって、電極電位の単位を E vs. SHE(Standard Hydrogen Electrode)と表記する。

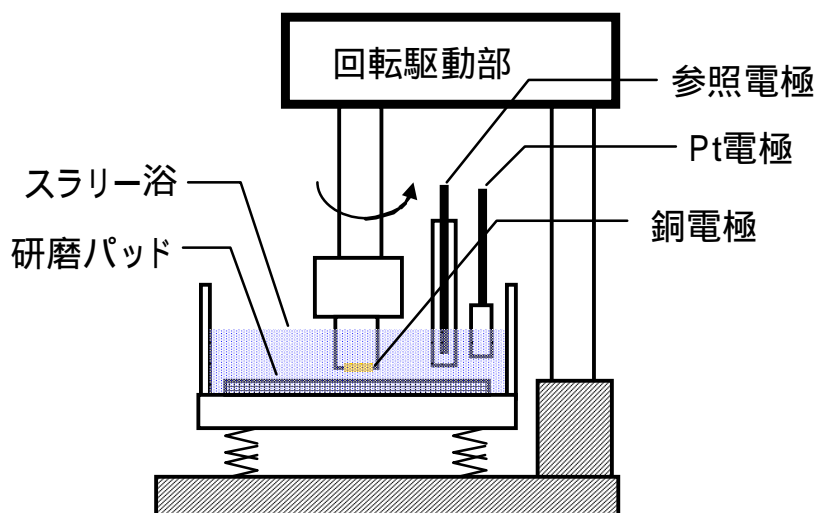


図 15 Cu 研磨スラリーの評価に使用した電気化学測定装置の構成図

2.4.3 研磨後の配線形状の評価

SiP における貫通電極の Cu 配線を研磨した際に発生するディッシング量を把握するため、図 16 に示す断面構造を持つパターンウエハを用いて研磨後のディッシング量の測定およびその形状について評価を行った。

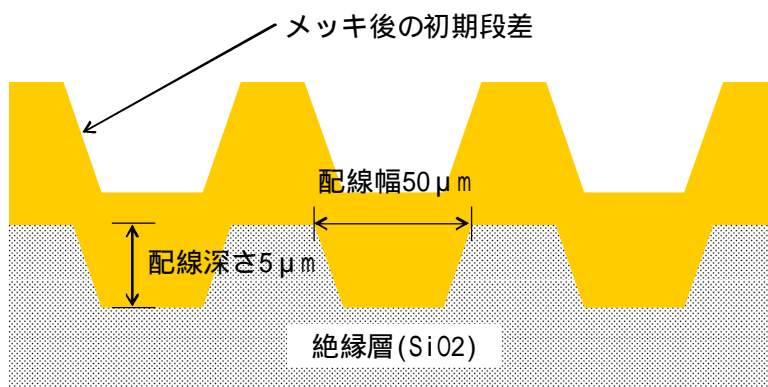


図 16 ディッシング評価に用いたパターンウエハの断面構造

また、研磨後のウエハ表面形状の測定には、接触式プロファイラーP12（KLA-Tencor(株)社製）を用いた。断面観察には Field Emission SEM（日本電子(株)社製）を用いて観察した。

2.4.4 ウエハの表面分析

Cu 表面に形成した錯体層の定性分析および組成分析にフーリエ変換赤外分光光度 FT-IR Nicolet6700（日立ハイテク社製）を用いた。

Cu 表面における化学結合状態の分析には、XPS Model 5400XPS（アルバックファイ社製）を使用した。ここで、測定するウエハのピーク強度のバックグラウンドには、非弾性散乱する電子数は、ピーク強度には比例するが、エネルギー損失量に対して依存性がない原理を利用した Shirley 法を用いて求めた。

第3章 高速研磨のための Cu 研磨スラリーの研究

3.1 緒言

Cu は、延性が高い非鉄金属系の材質であるため、機械研削を行うと傷や工具の目詰まりなどの問題が発生する。よって、精密研磨を行う場合には、Cu 表面を酸化および何らかの反応層に改質したものを除去する手法を取られている¹¹⁻¹²⁾。しかしながら、Cu の場合、膜自体が腐食しやすく、溶解性の高い液が用いると、研削能力は向上する反面、表面精度の悪化が生じる。また、図 17 に示す Cu-H₂O 系のプルベダイヤグラムからわかるように、Cu CMP スラリーにおいては、pH や研磨中の酸化還元電位によって、Cu の反応性が異なることが明らかである。

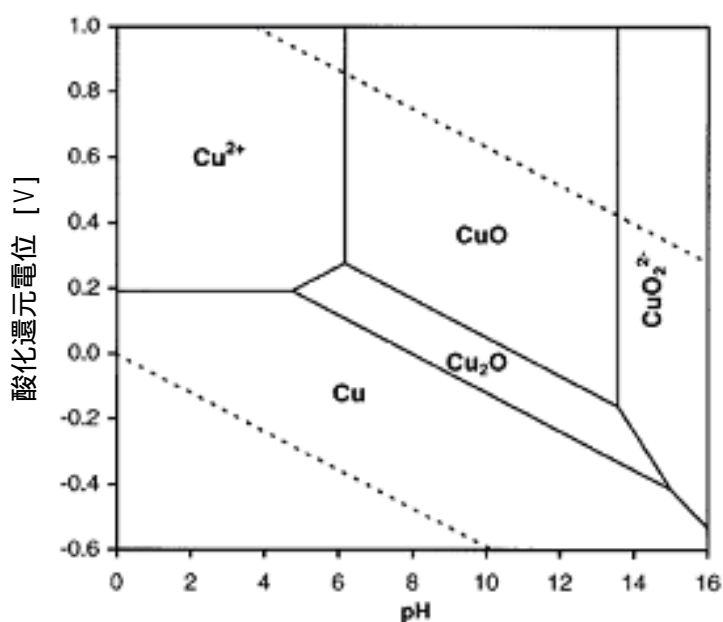


図 17 Cu-H₂O 系でのプルベダイヤグラムによる状態図

また、プルベダイヤグラムにもあるように、Cu のある状態においては、水溶性のイオンが生じる pH 領域や不導態層である酸化膜を生じる pH 領域が存在することが分かる。ここで、研磨速度の高速化を図るには、このような Cu の状態図を把握し、不導態層が形成しにくい pH 領域を見出すことが重要になってくる¹³⁾。こ

ここで、Cu 表面を改質する際に、まず Cu 表面を酸化させる必要がある。このとき、水溶液中では、Cu 表面に 2 価の Cu イオンが発生する。ここで、カルボキシル基、スルホ基などを有する有機化合物を研磨液中に添加しておく事で脆弱な Cu 錯体層を形成する事が出来る¹⁴⁾。さらに、この反応膜を研磨パッドに接触させて砥粒を滴下し、Cu 表面と研磨パッド間に周速度を加えることで、凸部を積極的に除去することができる。さらに、除去した錯体層の下には、新しい Cu 表面が存在するため、再度、研磨スラリーによって錯体層が形成される。この反応・研磨サイクルによって、Cu の研磨及び段差の平坦化を同時に行う事ができる。図 18 に Cu CMP を行う際のスラリーによる Cu 表面が改質及び研磨パッド及び砥粒により除去する一連の研磨サイクルを示す。

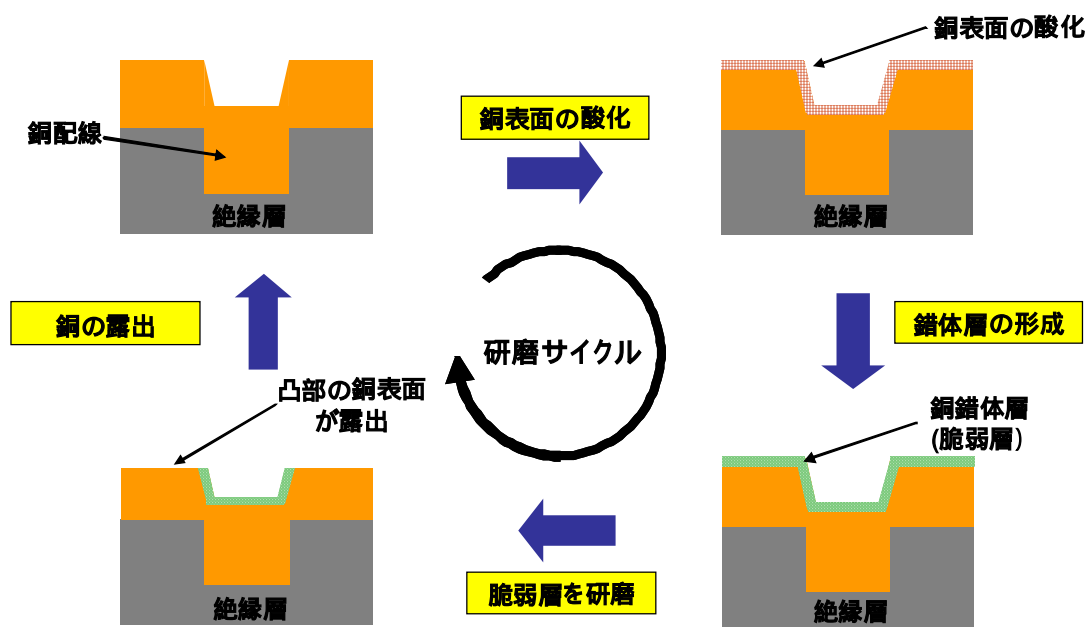


図 18 Cu 研磨スラリーによる Cu 表面への反応膜形成及び除去による研磨サイクル

このため Cu 研磨速度の高速化において、研磨スラリーによる Cu 表面の脆弱な反応層の生成速度が重要となってくる。そこで、本章では反応層の生成速度を高めるため酸化剤濃度の検討及びグリシン添加による脆弱層の形成量についての評価

を行う。また、pH、酸化剤及びグリシンの最適な添加量を決定し、そのときの研磨速度及びパターンウエハについて評価を行う。

3.2 Cu 表面酸化量の過酸化水素水添加濃度依存性

(1) pH 領域による Cu 表面の酸化状態の解析

前述のように Cu 表面に脆弱層を形成させる際、まず Cu 表面を酸化させて 2 価の Cu 水和物イオンを形成する必要がある。この Cu 水和物イオンを形成する酸化還元反応は以下の式 (13) の通りで、そのときの酸化還元電位は +0.34V である。



したがって、この酸化反応を進行させて Cu 水和物イオンを形成するためには Cu よりも高い酸化還元電位を有する酸化剤が必要となる。このような酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、次亜塩素酸、過酸化水素水などがあるが、半導体デバイス工程で使用する事を考慮し、高純度で比較的安価な過酸化水素水を選択した。過酸化水素水の酸化還元反応は、以下の式 (14) の通りで、酸化還元電位は +1.77V である。



ここで、図 17 に示す Cu-H₂O 系のプルベダイヤグラムの状態図を見ると、酸化還元電位 0.2V 以下 (還元電位側) では、pH によらず Cu 表面はほぼ安定である。この場合、研磨を行っても Cu 表面を機械的に削り取られるだけである¹⁰⁾。また、酸化還元電位が 0.16V 以上の場合、pH 領域によって、Cu²⁺、CuO、Cu₂O、CuO₂²⁻のいずれかになるが、CuO 及び Cu₂O の形成は Cu 表面に対して不動態層を形成して過酸化水素による酸化反応を抑制してしまうため適さないと考えられる。ここで、pH 領域による Cu 表面の結合状態への影響を調べるため、過酸化水素濃度を 5wt% 添加

した水溶液を pH2 ~ 10 の範囲に調製した研磨スラリーを作成した。pH 調整には硝酸および水酸化カリウムを用いた。次に、1%の HF 水溶液中に 1 分間浸漬させて自然酸化膜を除去した Cu ウエハをこれら水溶液中に 5 分間浸漬させた後、Cu 表面の酸化状態について XPS を用いて解析を行った。また、測定スペクトルを Shirley 法により Cu 及び CuO からなるオージェピークを分離した結果を図 19 に示す。

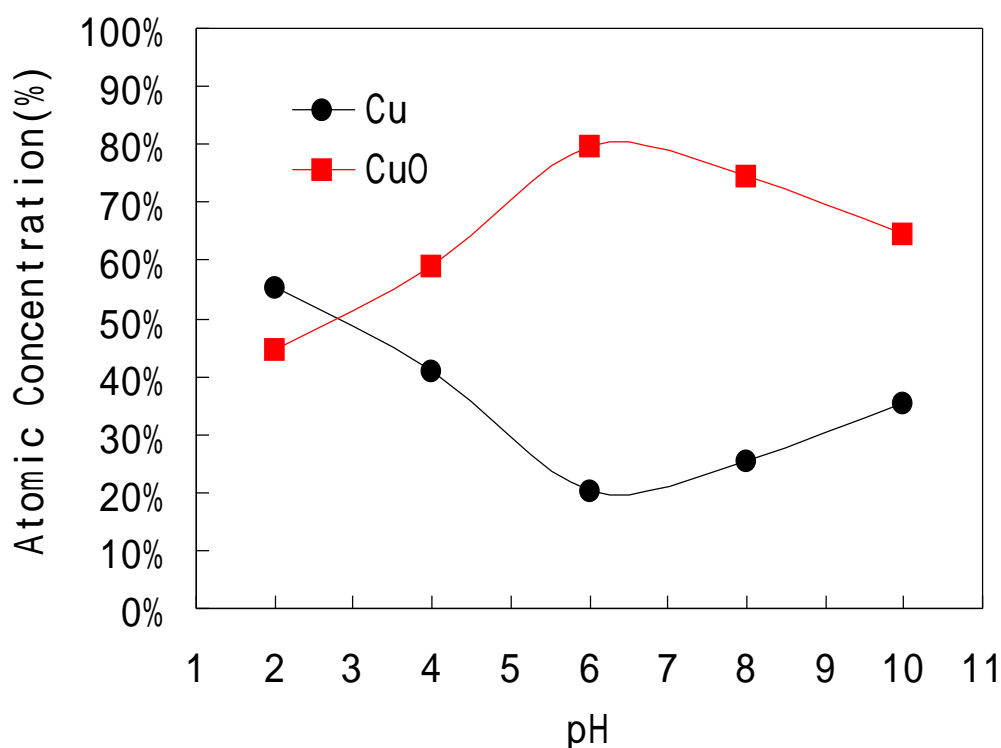


図 19 XPS による Cu 表面の結合状態の分析結果

その結果、Cu 表面の不動態層の形成を示す CuO の比率が、ほぼ中性付近である pH6 で最大となる約 80%を示した。また、強酸域である pH2 では、約 45%となり、強塩基域である pH10 においては、約 68%を示した。このことから、過酸化水素水を添加した水溶液に浸漬した Cu 表面において、中性領域では酸化銅が形成されやすく、強酸性及び強塩基性域では、酸化銅の形成量が少なくなる事が明らかになった。これは、反応速度の速い研磨スラリーの pH 領域において、pH2 もしくは

pH10 付近が適していると考えられる。また、この結果は、図 17 に示すプルベダイヤグラムによる状態図とも一致している。

次に、実際の反応速度を調べるため、各研磨スラリーに Cu ウエハを 5 分間浸漬させて、その前後のシート抵抗値の差から Cu のエッチング速度を測定した。それらの結果を図 20 に示す。その結果、pH2 でのエッチング速度は最大値である 46nm/min を示し、中性付近に近づくにつれてエッチング速度が減少していき、pH6 においては最も低い 14nm/min を示した。その後、塩基性に移行するにつれて再びエッチング速度が上昇していき、pH10 において 32nm/min と pH2 に次いで高い値を示した。これらの結果より、Cu 表面を酸化させて多くの 2 価の Cu 水和物イオンを生成させるための pH 領域は、強酸性域もしくは強塩基性域が適していると考えられる。

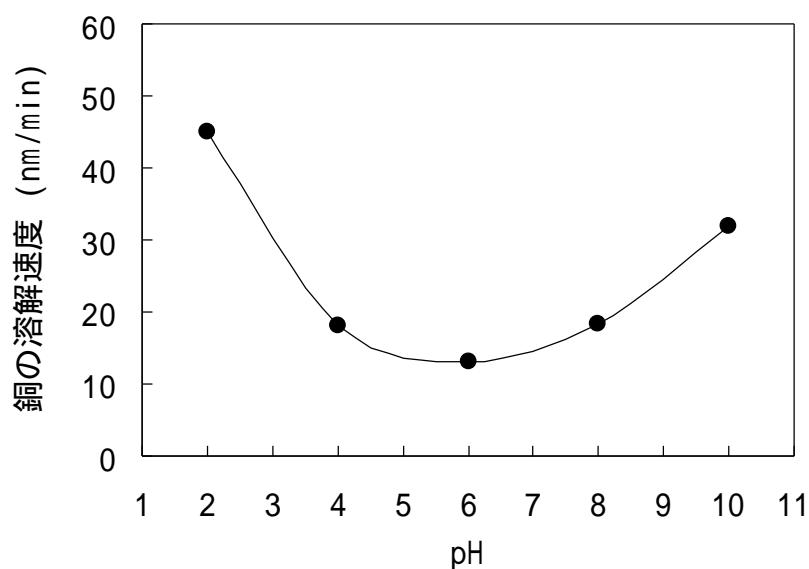


図 20 過酸化水素水溶液中での Cu 溶解速度と pH との関係

(2) 過酸化水素水濃度と Cu 表面の酸化速度との関係

第 3 章 3.1(1)の結果において、Cu 表面の酸化に最も適した pH2 について、過酸化水素濃度と Cu の酸化速度との関係を調べた。Cu が酸化すると、第 3 章 3.1 では、

式(3)のように腐食電流が発生することを述べた。この腐食電流を測定する事により、Cu 表面に対する酸化速度を算出することができる¹⁵⁾。さらに腐食電流値から反応する Cu のモル数を計算することが可能であり、Cu の原子数、Cu の比重及び反応する電極面積から単位時間当たりの溶解する Cu の膜厚を計算することができる¹⁶⁾。その計算式を式(15)に示す。

$$V_{\text{rate}} \text{ [nm/se.]} = I_{\text{corr}} \cdot \frac{W_{\text{atm}}}{A \text{ [C/mol]} \cdot \rho \cdot S} \quad \text{式(15)}$$

ここで、 I_{corr} ：腐食電流、 W_{atm} ：Cu の原子量、 A ：定数、 ρ ：Cu の比重、 S ：電極表面を示す。

pH2 の水溶液を過酸化水素水濃度 1%から 10%の範囲で調整した研磨スラリーにおけるターフェルプロットの測定結果を図 21 に示す。

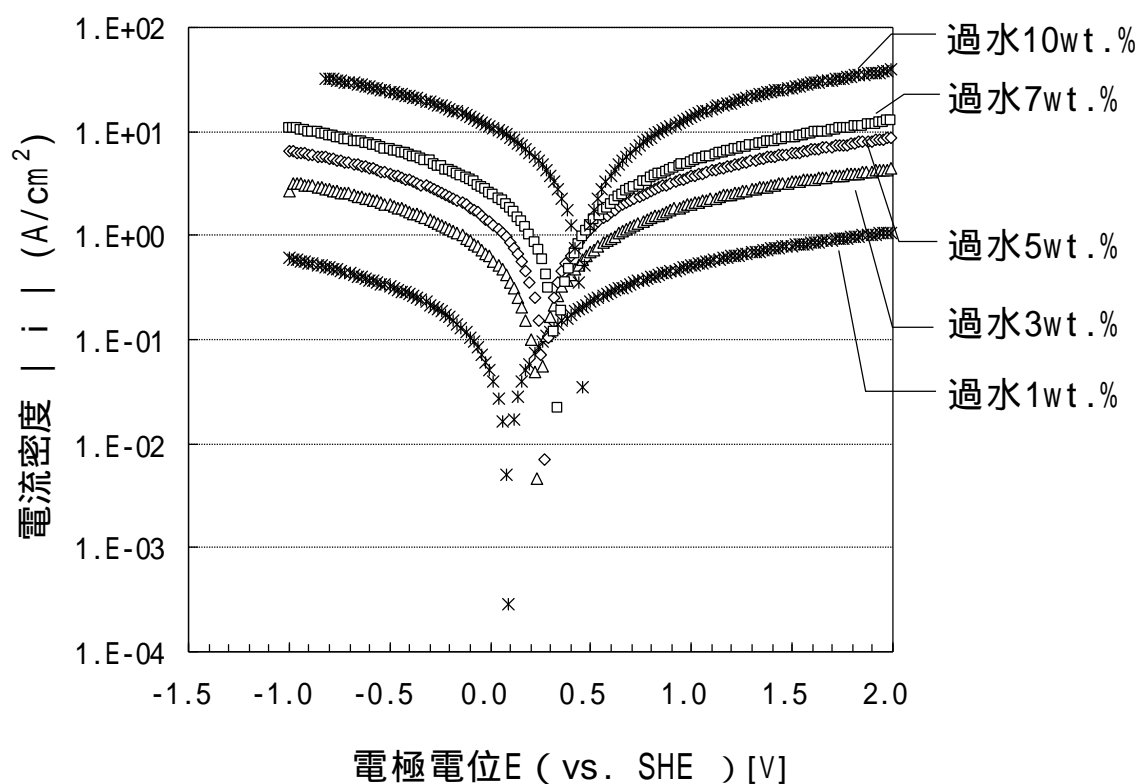


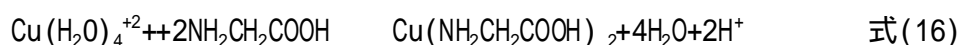
図 21 過酸化水素水濃度とターフェルプロットの関係

過酸化水素水の増加に伴い、Cu に対する腐食電位 E_{corr} が上昇していることがわかる。また、過酸化水素水濃度が高いほど、曲線が右にシフトしているおり、酸化電流・還元電流が増加していることを示している。さらに、pH2 に水溶液を調製したことにより、印加電圧に対して腐食電流値が滑らかに増加し、急激な腐食電流の減少が見られなかった。この結果は、Cu 表面が酸化銅による不動態層を形成せずに溶解が連続的に進行している事を示しており、多くの Cu 水和物イオンを生成する条件として適していると考えられる。

3.3 錯化剤による Cu 表面への脆弱層の形成及びその解析

これまで酸化剤及び pH による Cu の水和物イオンの生成量との関係について述べてきたが、Cu 水和物イオンは研磨スラリー中に溶解するため Cu 表面に研磨される反応層は形成されない。また、研磨を行った場合でも等方的に溶解が進行するため配線部の損失量が大きくなる。そこで、Cu 水和物イオンによる反応層を形成するため、アミノ酸の一種であるグリシンを研磨スラリーに添加した。グリシンは、水溶性の 4 配位のキレート錯体を形成することで知られており、Cu 水和物イオンと錯体を形成する事が出来る¹⁷⁾。

以下の式(16)にその反応について示す。また、Cu 表面におけるグリシンと Cu の配位モデルについて図 22 に示す。



なお、グリシンの反応膜形成による研磨性能への影響を評価するため、第 3 章 3.1 の結果から Cu 水和物イオンの生成速度が最も高い pH2 の水溶液に酸化剤として過酸化水素水を 10%添加したものを基本組成として使用した。

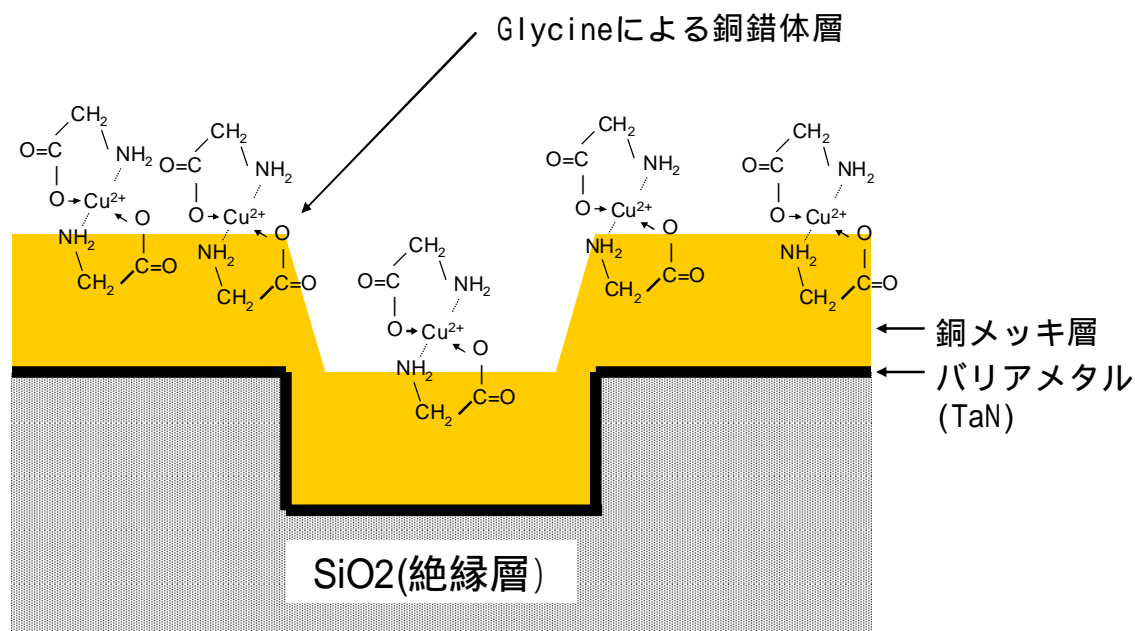


図 22 Cu 表面におけるグリシンと Cu の錯体配位モデル

また、反応膜に対する機械的研磨力を付加するため、コロイダルシリカ砥粒を研磨スラリーに 5wt%添加した。砥粒は、真球状よりも研磨力が高いとされる非球状で粒径 70nm の繭型コロイダルシリカ PL-3(扶桑化学社製)を用いた¹⁸⁾。

この基本組成に対し、グリシンの添加量を 5 種類変えた研磨スラリーを準備した。本評価に用いた研磨スラリーの組成を表 3 に示す。

表 3 Cu 表面への錯体層形成のための研磨スラリー評価用の組成

No.	pH	Chelate agent	Abrasive solid	Oxidizer
1	2	Glycine 0mol/l	Colloidal Silica 5%	Hydrogen peroxide 10%
2	2	Glycine 0.13mol/l	Colloidal Silica 5%	Hydrogen peroxide 10%
3	2	Glycine 0.40mol/l	Colloidal Silica 5%	Hydrogen peroxide 10%
4	2	Glycine 0.67mol/l	Colloidal Silica 5%	Hydrogen peroxide 10%
5	2	Glycine 0.94mol/l	Colloidal Silica 5%	Hydrogen peroxide 10%

これら研磨スラリーをビーカー内に 500ml 入れ、Cu ウエハを 1 分間浸漬させて Cu 表面に反応層を形成させた。また、スラリー中への浸漬によって Cu 表面に形成した反応物を同定するため、FT-IR による表面分析を行った。その結果を図 23 に示す。グリシン無添加スラリーでの Cu 表面における吸収スペクトルとグリシン添加スラリーでの Cu 表面の吸収スペクトルを比較するとグリシン添加したスラリーでの Cu 表面にはカルボキシル基由来の吸収スペクトルが 1400cm^{-1} 付近及び 1600cm^{-1} 付近に観測できた。また、グリシンの添加量が多い研磨スラリーに浸漬させたウエハほど、特に 1600cm^{-1} 付近のピークが大きくなる事が明らかになった。これは、グリシンの添加量が多いほど Cu 表面に形成される錯体層がすることを示している。

高速研磨を実現する上で、研磨するための反応層はできるだけ多いほど良いため、スラリー中にグリシンを高濃度添加することにより、研磨速度の高速化が期待できると考えられる。

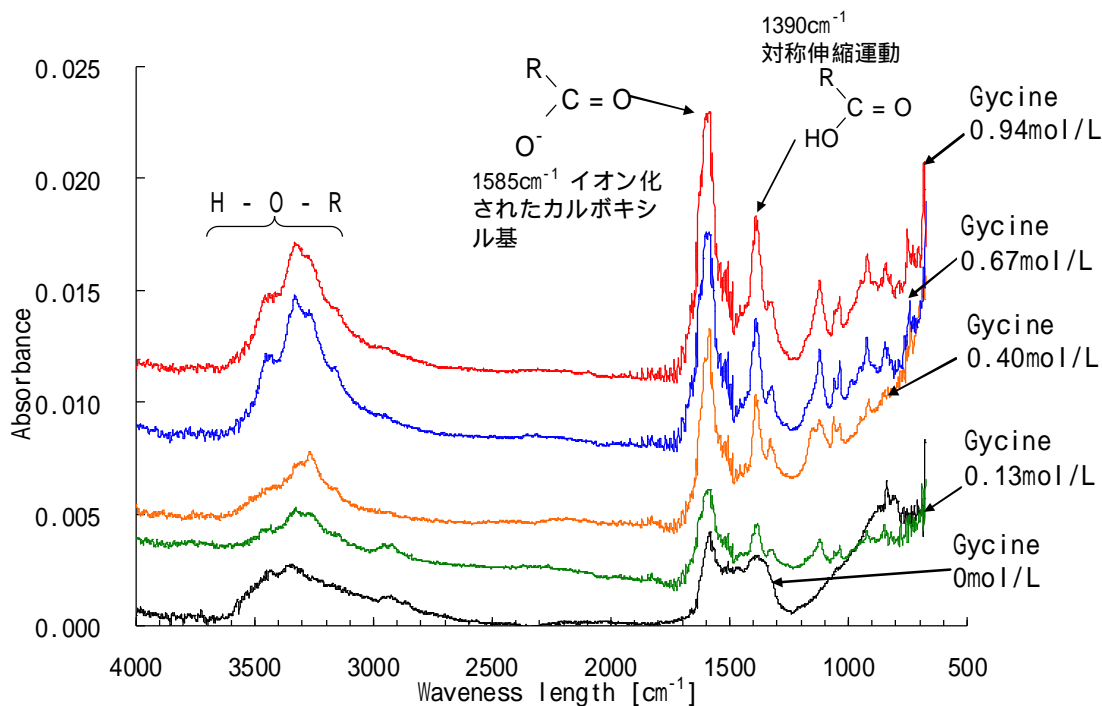


図 23 FT-IR による Cu 表面に形成した反応物の表面分析結果

図 23 の結果により、グリシンをスラリー中に添加することにより錯体層が形成されることを明らかにしたが、精密研磨を行う上で Cu 表面にどのような膜構造で反応層が形成してされているかを解析する必要がある。そこで、これら反応膜に対して、XPS に

よる Cu 表面の元素の結合状態について解析を行った。その結果を図 24 に示す。

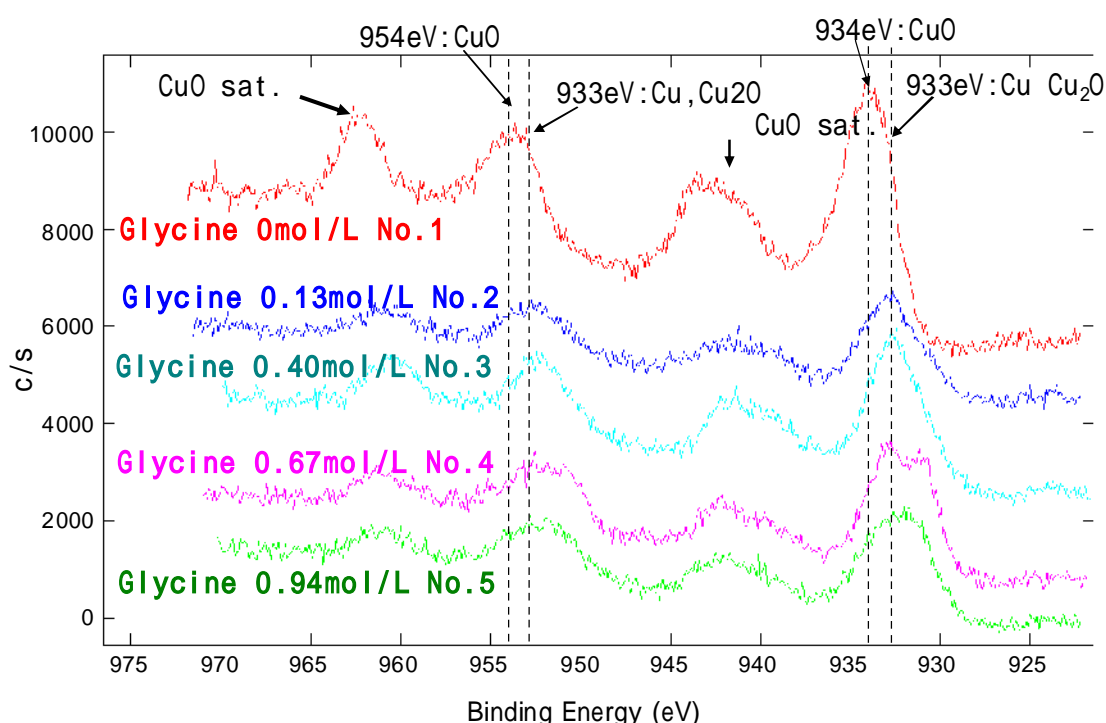


図 24 pH2 の過酸化水素濃度 10wt%水溶液にグリシンを添加したスラリーに浸漬させた Cu 表面の X 線光電子分光法 (XPS) による分析結果

XPS の Cu2d 軌道によるスペクトルから、グリシン添加なしにおいて、934eV 及び 954eV 付近に CuO からなる酸化銅のピークが確認できる。一方、グリシンを添加した表 3 No.2 から No.5 に浸漬した Cu 表面のスペクトルは、Cu・Cu₂O からなるピークが、933eV および 953eV 付近にシフトしていることがわかる。これは、グリシンのカルボキシル基による配位力によって、酸化銅の形成を妨げられたためだと考

えられる。これらの結果から、グリシンを添加した研磨スラリーによる Cu 表面の反応層は、わずかな Cu_2O 層もしくは Cu 層の上にグリシン Cu 錯体が形成されていると考えられる。図 25 に XPS の解析結果に基づく Cu 表面の反応層構造を示す。

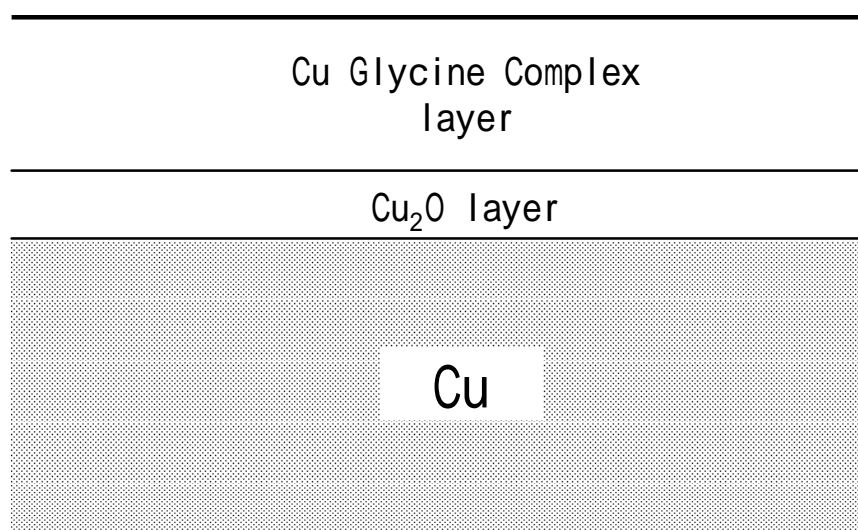


図 25 X 線光電子分光法 (XPS) に基づく Cu 表面の反応層構造

3.4 研磨実験による研磨速度と Cu 表面の平坦性の評価

(1) Cu 反応層に対する機械的研磨強度の評価

Cu 表面に形成した Cu 反応層の除去に必要な機械的切削力を調べるため、研磨面圧を変化させて研磨速度及びウエハ表面分析を行った。評価に使用した研磨スラリーは、第 3 章 3.2 の結果より、純水に過酸化水素水 10wt% を添加して pH2 に調製したものにグリシンの添加濃度 0mol/L、0.13mol/L、0.40mol/L、0.67mol/L、0.94mol/L の 5 種類を用いた。まず、それぞれの研磨スラリーにおける Cu に対する溶解速度を調べるため、500ml の研磨液中に Cu ウエハを 1 分間浸漬させて、浸漬前後の溶解量を評価した。その結果を図 26 に示す。その結果、グリシンを添加しない研磨スラリーの溶解速度が 50nm/min であったのに対し、1%以上の添加において溶解速度が上昇していき、添加濃度にほぼ比例して溶解速度が増加した。

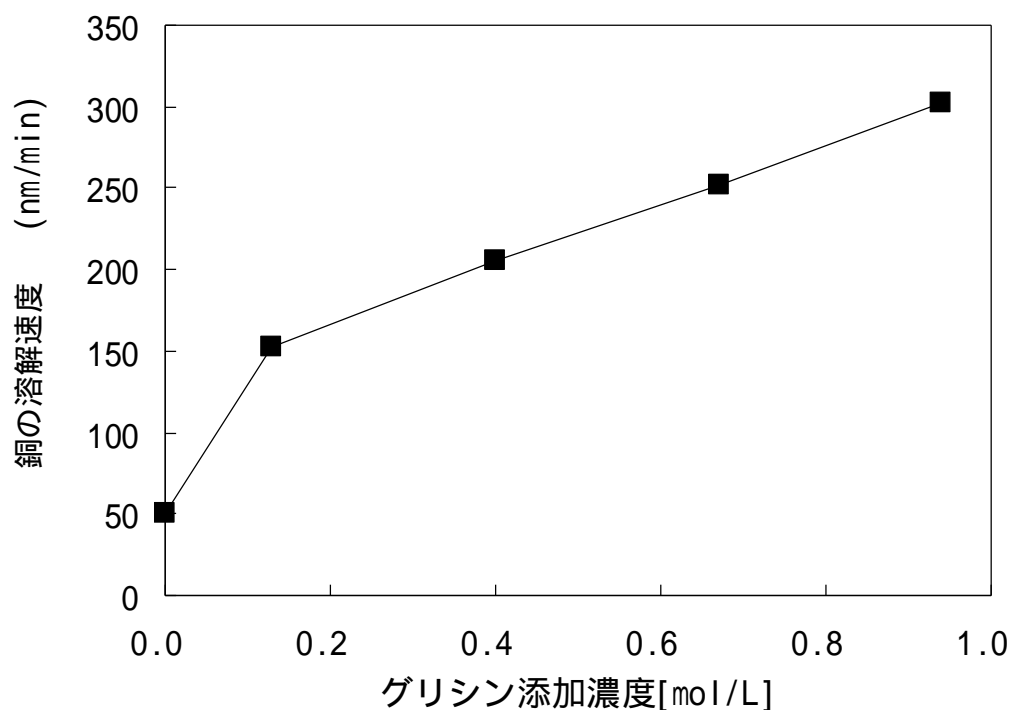


図 26 グリシン添加濃度に対する Cu の静的溶解速度の評価

次に、各研磨面圧に対して、Cu 表面の反応層がどの程度の切削強度で除去されるかを評価した。試験条件は、研磨スラリー流量 30ml/min を研磨パッド上に供給し、1000mm/sec. の線速度で回転させた研磨パッドに研磨面圧を変化させたときの Cu ウエハの研磨速度を評価した。Cu ウエハに加える面圧荷重を 0g/cm² から 500g/cm² まで変化させたときの研磨速度の変化を図 27 に示す。その結果、グリシンの添加濃度 0% のスラリーの場合、各研磨荷重に対してほとんど研磨速度が確認出来なかった。また、グリシン 1% 以上加える事で研磨速度が上昇し、研磨面圧の増加に対して研磨速度の増加が確認できた。しかしながら、0g/cm² から 30g/cm² の研磨面圧の範囲において、研磨速度が 0.3μm/min 以下となり、研磨スラリーに浸漬させた際の溶解速度と同等の数値となった。一方、50g/cm² 以上の研磨面圧では、溶解速度を上回る研磨速度が得られており、式(1)のプレストン式に従って研磨面

圧と研磨速度との間に直線的な関係が見られた。このことから、グリシン添加による反応膜を切削するための研磨面圧は、 50g/cm^2 以上であると考えられる。

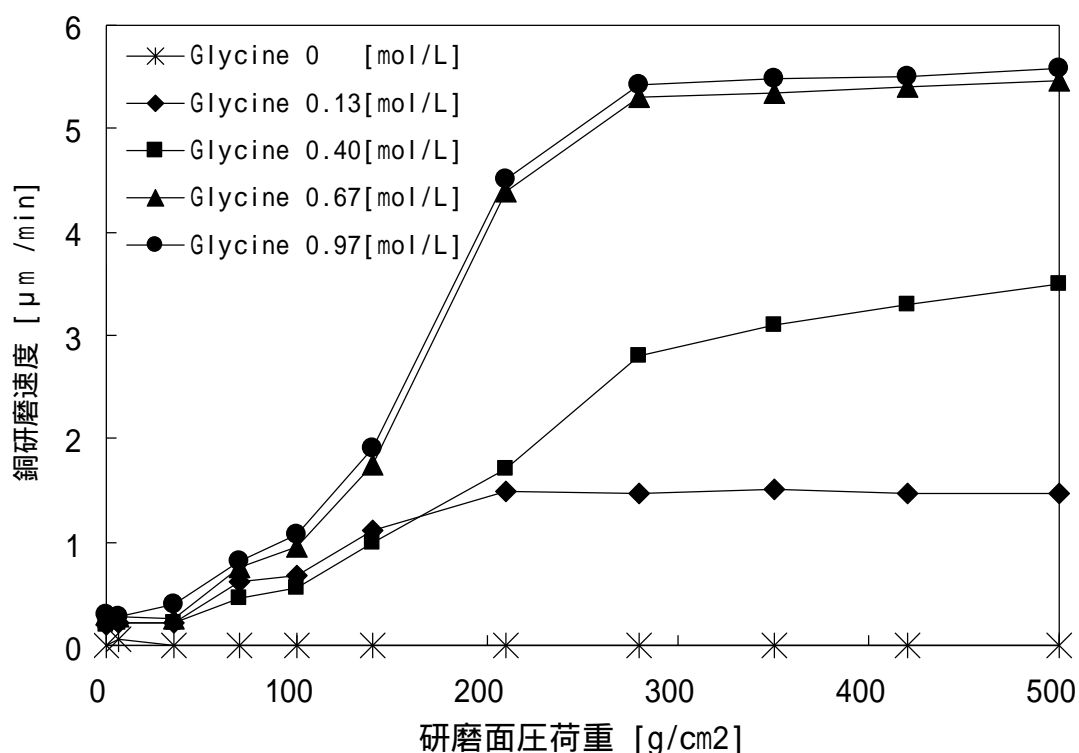


図 27 グリシン添加濃度に対する研磨面圧と研磨速度との関係

また、高面圧域では、研磨速度が飽和する傾向が見られ、グリシンの添加濃度によって研磨速度の飽和する面圧が異なり、添加濃度が高いほど高研磨面圧側で飽和する傾向が見られた。この研磨速度の挙動は、グリシンによる Cu 反応層と機械的研削力の双方に強く影響していると考えられる。ここで、研磨面圧 210g/cm^2 におけるグリシンの添加濃度に対する研磨速度の最大値との関係をまとめたものを図 28 に示す。その結果、グリシン 0.67mM 以下において、Cu 研磨速度と直線的な比例関係にある事が明らかになった。これは、グリシン 0.67mM 以下では、機械切削力が形成される Cu 反応層を十分除去している事を示している¹⁹⁾。

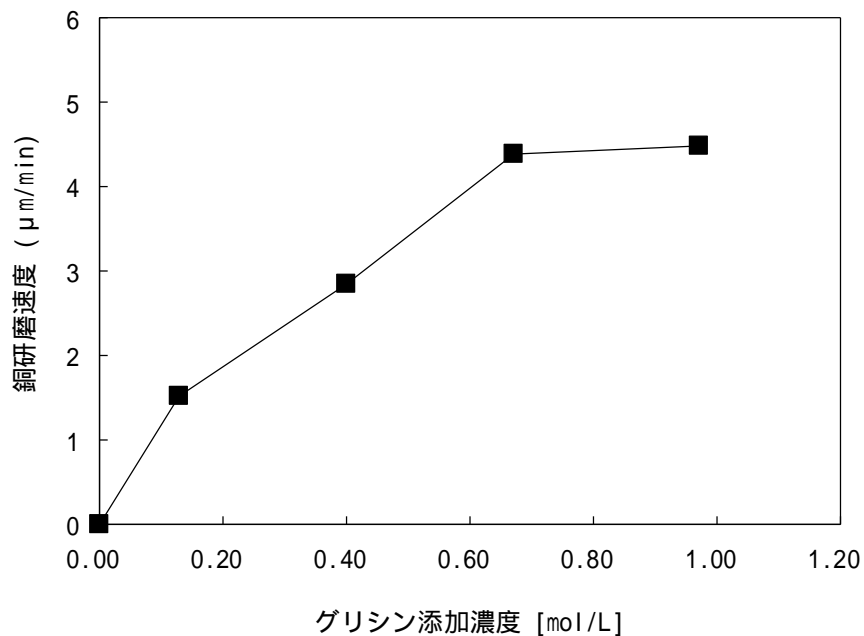


図 28 グリシン添加濃度に対する Cu 研磨速度の関係（研磨面圧 210g/cm²）

(2) パターンウエハを用いた配線部の段差解消特性の評価

第 3 章 3.4 (1) の評価でグリシンを添加する事で Cu 表面に反応膜が形成し、50g/cm² 以上の研磨面圧で研磨する事により研削除去できる事が明らかになった。そこで、パターンウエハを用いて、配線部の段差解消挙動を評価した。研磨評価に用いたパターンウエハは、30 μm 厚の Cu 膜とガラスエポキシ樹脂を貼り合わせたプリント基板を用い、ウエットエッチングにより Cu 表面に約 20 μm の段差を形成した基板を使用した。この表面段差基板の断面図を図 29 に示す。

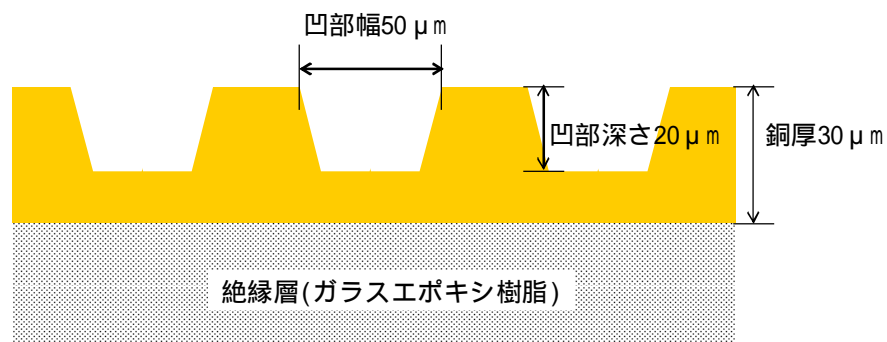


図 29 表面段差評価に用いた Cu 基板の断面図

本パターンウエハを用いて、研磨時間に対する表面段差測定を行った。その結果を図 30 に示す。グリシン 0mol/L の場合、低い研磨速度から 15 分研磨した後も段差減少量が $3\mu\text{m}$ 程度となった。一方、グリシン 1%以上添加することで顕著な段差解消性が見られた。また、グリシンの添加濃度が高くなるにつれて段差解消までの所要時間が短くなり、グリシン 5%及び 7%では段差 $20\mu\text{m}$ の解消時間が短縮でき、約 8 分で銅表面を平坦化できた。配線段差の凸部を選択的に研磨することにより、段差が解消されるため、Cu の研磨速度が高いほど段差解消性が優れていると考えられる。

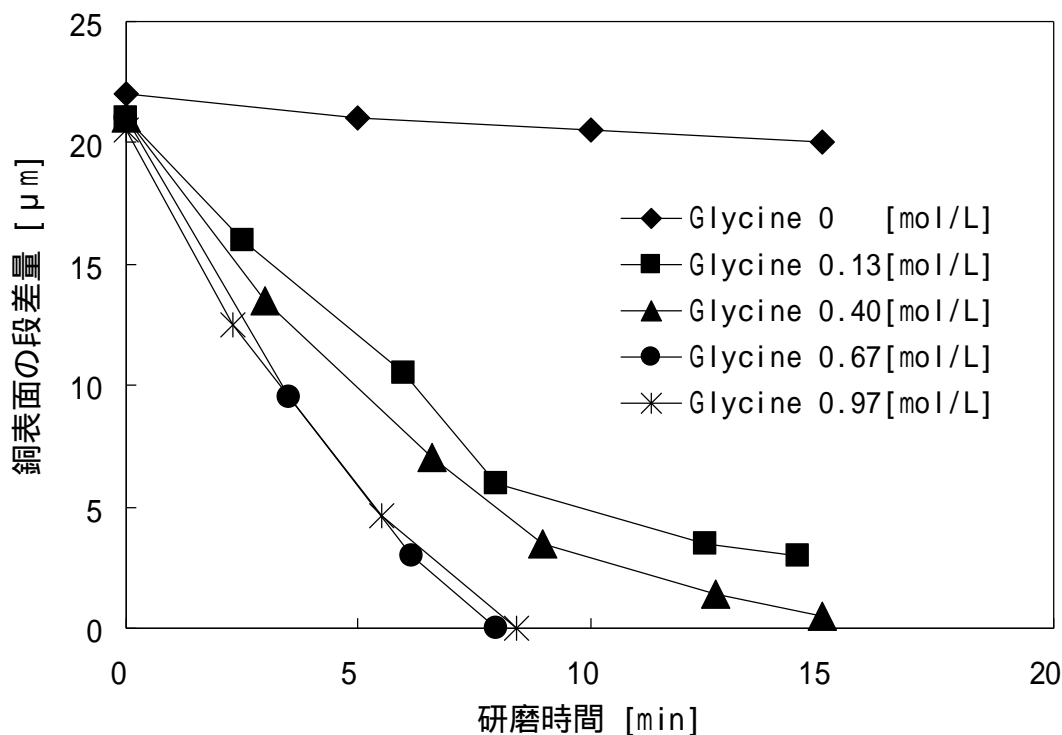


図 30 グリシン添加濃度による研磨時間と表面段差解消性の評価結果

(3) 研磨時間による配線損失量の評価

Cu CMP プロセスにおいて、配線部に Cu を成膜した際に発生する段差を平坦にして、すべての配線を確実に孤立させる必要がある。研磨後に Cu の残留物が残ると

配線間が短絡し、深刻な問題となる。そこで、Cu CMP プロセスでは、表面の不要な Cu を研磨するのに必要な時間に対して、30%から 50%の過剰研磨（オーバーポリッシュ）を行い、配線表面に Cu の残膜が発生しないように考慮されている。

ここでは、第 3 章 3-3(2)で高い研磨速度及び段差解消性を得られたグリシン 5%を添加したスラリーにおけるオーバーポリッシュ時の配線損失量を評価した。評価に使用したパターンウエハは、高速研磨用に試作した厚い銅配線をシリコンウエハ上に形成したものをを用いた。配線溝の寸法は、幅 $50\mu\text{m}$ で深さ $5\mu\text{m}$ を形成したストライプ状のパターンウエハを使用した。研磨条件は、面圧荷重 $210\text{g}/\text{cm}^2$ に設定し、オーバーポリッシュ時間を上層部の $5\mu\text{m}$ を除去するのに要する研磨時間に対して 25%、50%、100%のオーバーポリッシュを行い、そのときの配線部の損失量を測定した。その結果を図 31 に示す。

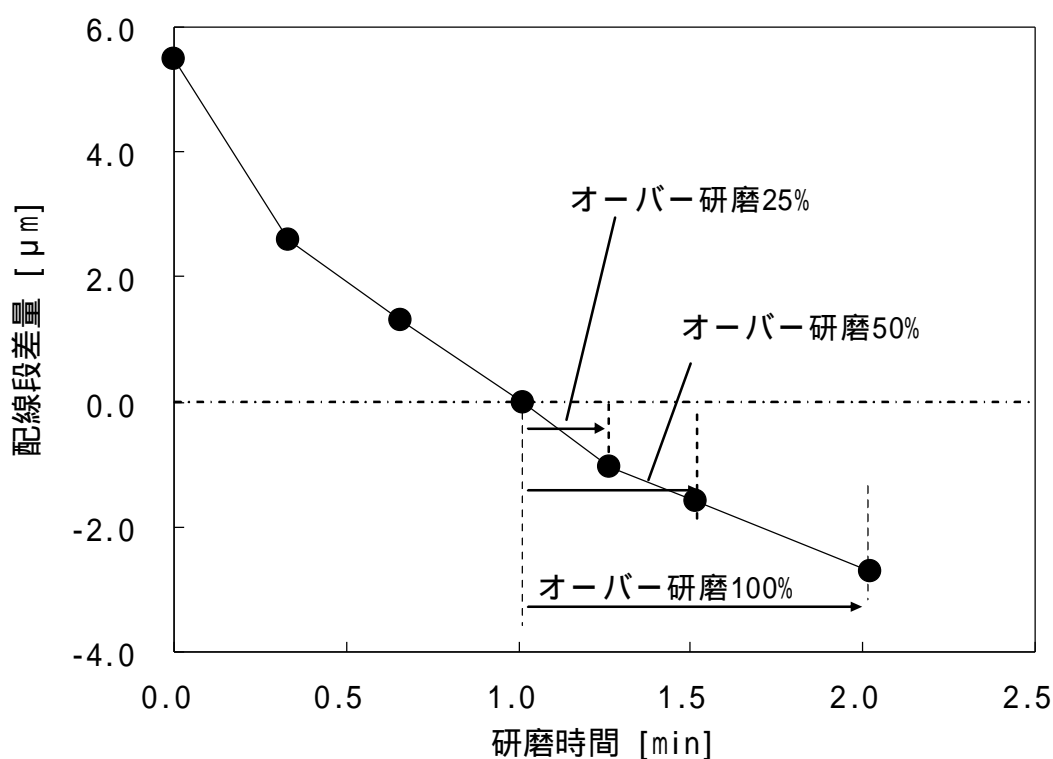


図 31 オーバーポリッシュ時間に対するディッシング量の関係

この研磨結果より、オーバーポリッシュ 25%ではディッシング量 $1.0\mu\text{m}$ 、オーバーポリッシュ 50%ではディッシング量 $1.6\mu\text{m}$ 、さらにオーバーポリッシュ 100%では、配線高さの半分以上である $2.6\mu\text{m}$ のディッシングが発生した。また、オーバーポリッシュの時間に対して、ほぼ直線的にディッシングも進行しているため、平坦に研磨することが困難であることが明らかになった。さらに、オーバーポリッシュ 100%の $50\mu\text{m}$ 配線幅の表面 SEM 観察写真と断面 SEM 観察写真を図 32、33 に示す。また、図 32 の表面 SEM 写真により、ディッシングが発生した配線表面は、かなり荒れていることがわかった。これは、スラリーの化学反応性によるものと考えられる。また、図 33 の断面写真では、図 31 のディッシング量の結果と同様に配線部が皿状に消滅していることが明らかになった。ここで、パターンウエハ評価に用いた研磨スラリーは、図 26 の結果より Cu 溶解速度 $0.32\mu\text{m}/\text{min}$ であった。一方、ディッシングによる配線部の損失速度は、オーバーポリッシュ 25%及び 50%において、約 $3\mu\text{m}/\text{min}$ であった。ディッシングの進行速度は、Cu 溶解速度より大きいためディッシング進行の原因が Cu の溶解のみであると考えにくい。

ここで、現象を可視化するため研磨初期の配線部と研磨パッド及び砥粒による接触状態の模式図を図 34、オーバーポリッシュ時の接触状態の模式図を図 35 に示す。配線段差が十分大きい場合、Cu 表面の凸部のみが選択的に研磨除去されて表面段差の解消が進行する。一方、凹凸が少なくなり(平坦化が進み)、かつ Cu が配線部のみ残った場合、研磨パッドの変形により配線表面を面圧荷重がかかってしまうため、次第に配線部が研磨により失われ、ディッシングを進行させてしまうと考えられる²⁰⁾。高い研磨速度を持つスラリーにおいて、この現象がより顕著に現れたのだと考えられる。これまでの研究において、研磨速度 $4\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の高速化を達成し、段差解消においても良好な結果が得られた。その反面、Cu 研磨プロセスにとって重要であるオーバーポリッシュに対するディッシング耐性が不足しており、ディッシング発生によって配線容量の約半分を失う結果を得られた。

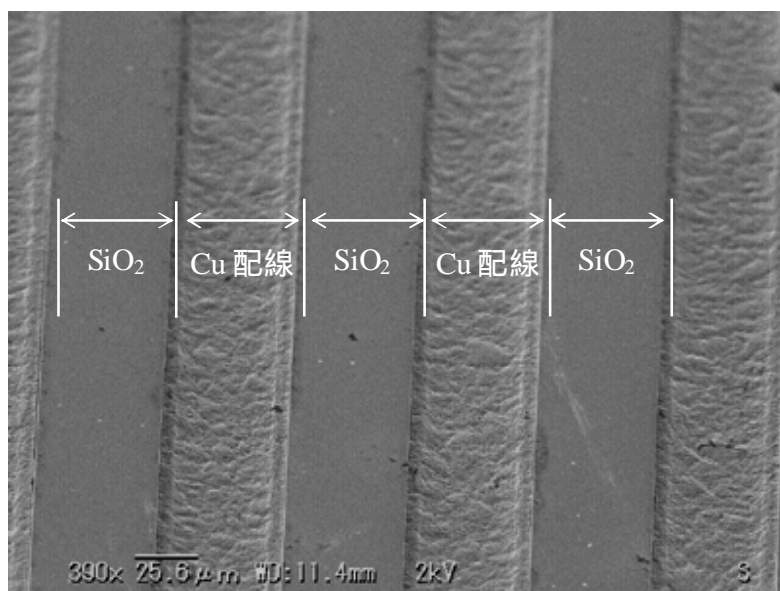


図 32 グリシン 0.67mol/L 添加したスラリーにおけるオーバーポリッシュ 100%
後の 50 μ m 配線幅の表面 SEM 観察写真

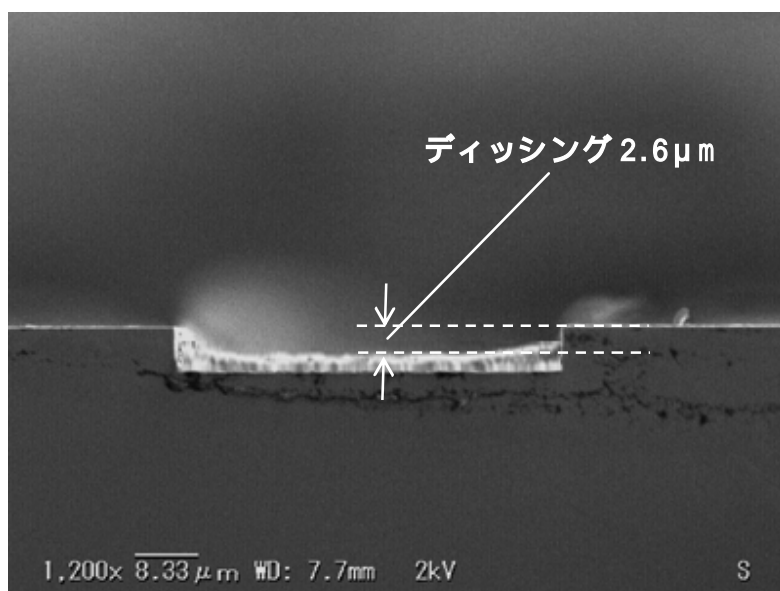


図 33 グリシン 0.67mol/L 添加したスラリーにおけるオーバーポリッシュ 100%
後の 50 μ m 配線幅の断面 SEM 観察写真

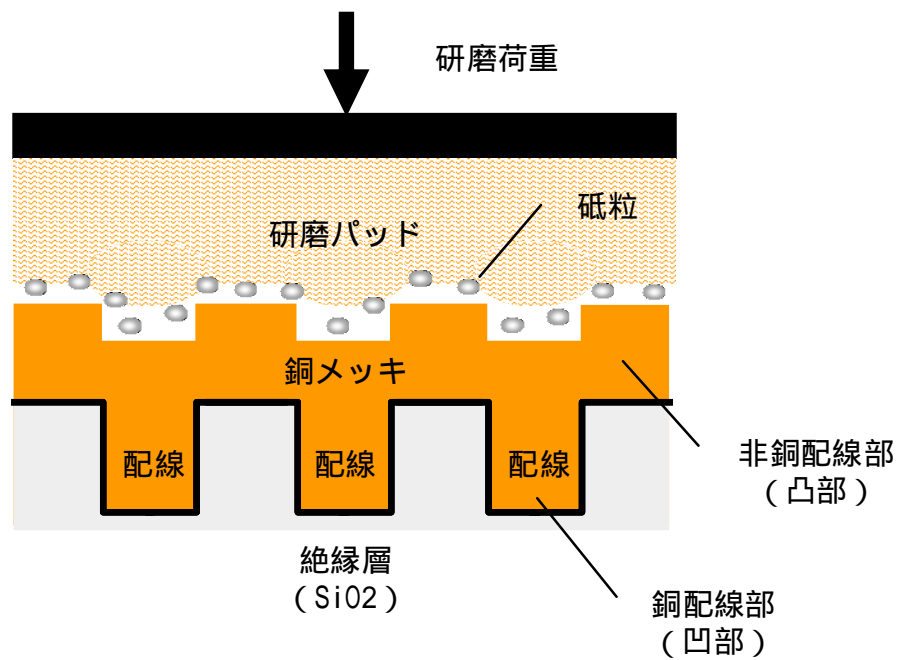


図 34 研磨初期でのパッド及び砥粒による Cu 表面への接触状態

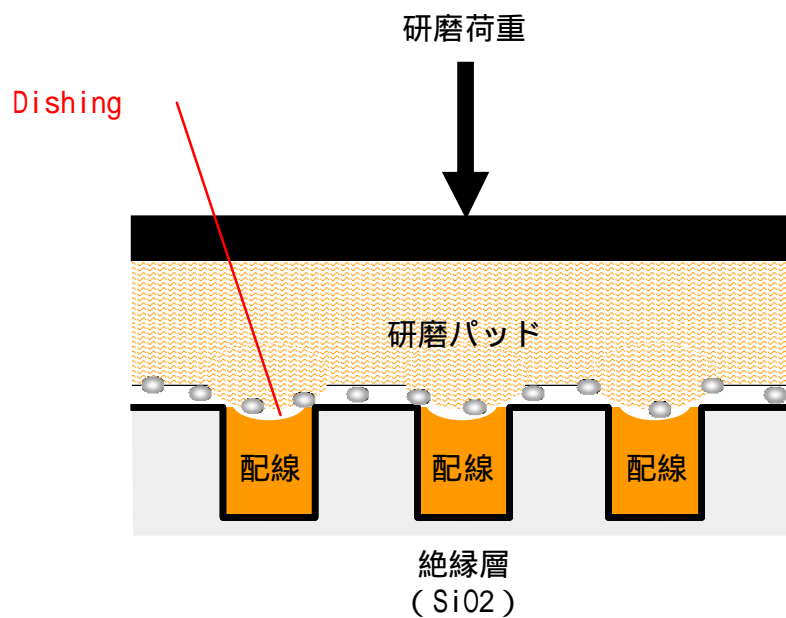


図 35 オーバーポリッシュ時のパッド及び砥粒による Cu 配線部への接触状態

第 4 章 有限要素法による配線部への研磨パッド接触圧の解析

4.1 緒言

Cu 研磨スラリーの高速化は、第 3 章のパターンウエハ研磨評価において $2.6\mu\text{m}$ のディッシングが発生させた。この原因として、研磨パッドによる配線表面への接触が考えられる。しかしながら、研磨中に配線部への実際の接触面圧を測定することが困難である。よって、研磨パッドの解析モデルを作成し、有限要素法を用いて、配線部に加わる接触面圧についてシミュレーションを行う。また、そこから得られたシミュレーション結果と実験値を照合させ、解析モデルに対する整合性を評価した。

4.2 解析方法の構築と研磨パッドの配線部への研磨パッド接触圧の解析

第 3 章では研磨速度を高めたスラリーを用いてパターンウエハを研磨した際、大きな配線ディッシングが発生した。ここで、研磨パッドにウエハを接触させたときの配線部のかかる面圧を調べるため、有限要素法 (Finite Element Method: FEM) を用いてシミュレーションを行った。研磨評価に用いたポリウレタン製の研磨パッド「IC1000 ニッタ・ハース社製」の形状は、厚さ 1.3mm の円板であるため、円周方向の微小角度による影響は平板の微小厚さに相当すると考え、解析対象を平面モデルとして置換した。研磨パッドの断面形状をモデル化の対象とし、紙面奥行き方向 (Z 軸) の厚さを単位厚さ $1.0\mu\text{m}$ とした。また、Cu メッキ層は研磨パッドと比較すると剛性が非常に大きいため剛体と見なし、外形形状のみを剛体面でモデル化した。配線の断面形状は、X 方向に連続的に凹凸していると想定されることから、矩形を想定した 1 ピッチ分のみを作成した解析モデルを図 36 に示す。また、FEM 解析は、モデル作成および解析実行の効率化のために解析プログラミングソフトを用いて行った。プログラミングに使用した言語は FEM ソフト「MSC.AFEA2006」に標準装備されている PCL 言語 (Patran Command Language) とした。

材料条件として、研磨パッドの機械的物性値を以下のように定義した。

想定材料：発泡ウレタン

材料種別：線形弾性材料

材料定数：ヤング率 $F=2.86E-3\text{g}/\mu\text{m}^2$

ポアソン比 $\nu=0.4$ また、研磨パッド上に研磨荷重 F が加わることを想定したときの境界条件として、負荷条件を研磨パッド上面に研磨荷重 $F=210\text{g}/\text{cm}^2$ を設定し、拘束条件を研磨パッド下面に Cu 表面を想定した固定面(剛体)を作成し、XY 方向が完全拘束となる条件を設定した。また、対称条件として、研磨パッドの対称面（研磨装置プラテン側）に剛体面を作成し、X 方向のみ変形を拘束する条件を設定し、接触条件として研磨パッドと Cu 表面には接着(摩擦係数 $\mu=0$)となるように接触条件を設定した。評価項目としては、研磨パッドに研磨荷重が作用するときに生じる研磨パッドの変形量(たわみ量)を評価する指標として Y 方向変位を評価項目に用いた。さらに、研磨パッドと Cu 表面の接触面に生じる応力状態を評価する指標として、接触応力 σ_c を評価項目に用いた。その他、解析時に用いた諸条件を、表 4 に示す。

表 4 解析コントロール条件

解析種別	2次元・線形弾性材料・非線形解析
収束条件	面圧荷重の許容誤差0.1
	モーメントの許容誤差0.0
増分タイプ	設定負荷まで固定分割
荷重増分数	Incr数=30
全解析時間	Time=0-1.0
収束判別法	Full Newton-Paphson法

まず、研磨パッド表面が完全平滑面として考え、配線部及び非配線部の幅が共に $50\mu\text{m}$ の断面形状を持つ図 36 の接触モデルを用いて、研磨荷重 $F=0$ から $210\text{g}/\text{cm}^2$

の範囲で変化させたときの配線ディッシング量 H に対する Cu 表面への接触面圧 σ_c の変化についてシミュレーションを行った。

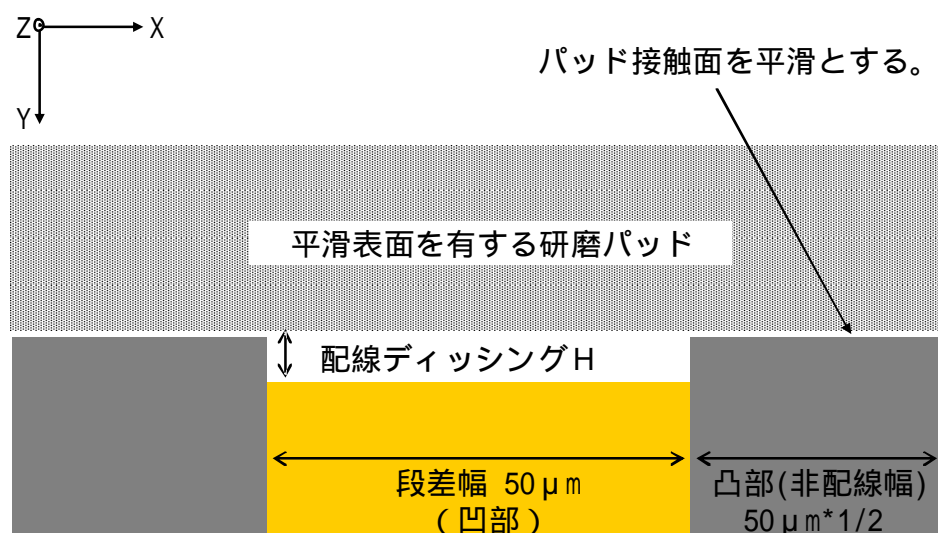


図 36 研磨パッドを平滑表面としたときの FEM 解析用接触モデル図

半導体の配線設計においては、研磨中の配線損失（ディッシング）による抵抗の増加を考慮して配線断面積を予め大きく設計されているが、近年ではディッシング量の目標値として、配線幅 100 μm において 50nm 以下を目標とされている²¹⁾。一方、貫通電極のディッシング量は、第 1 章で示したように 0.3 μm 以下に抑えることを目標とし、ディッシング 0.3 μm 発生したときの配線表面に対する研磨パッドの接触面圧 σ_c について解析を行った。図 36 の配線ディッシング $H=0.3 \mu\text{m}$ に設定したときの解析結果を図 37 に示す。 $H=0.3 \mu\text{m}$ での研磨パッドとの接触状態を見ると、研磨荷重 F に対して凸部の接触面圧 σ_c は、ほぼ直線的に増加していることがわかる。ただし、凸部と研磨パッドとの接触面積は、平滑な Cu 表面よりも少なくなるため、接触面圧 σ_c は、研磨荷重 F よりも約 20% 高い数値を示した。一方、凹部では、研磨荷重 0 から 210g/cm² の範囲において、接触面圧 σ_c は 0g/cm² を示した。これは、研磨パッドがディッシング 0.3 μm 時の配線表面に接触していないことを意味している。

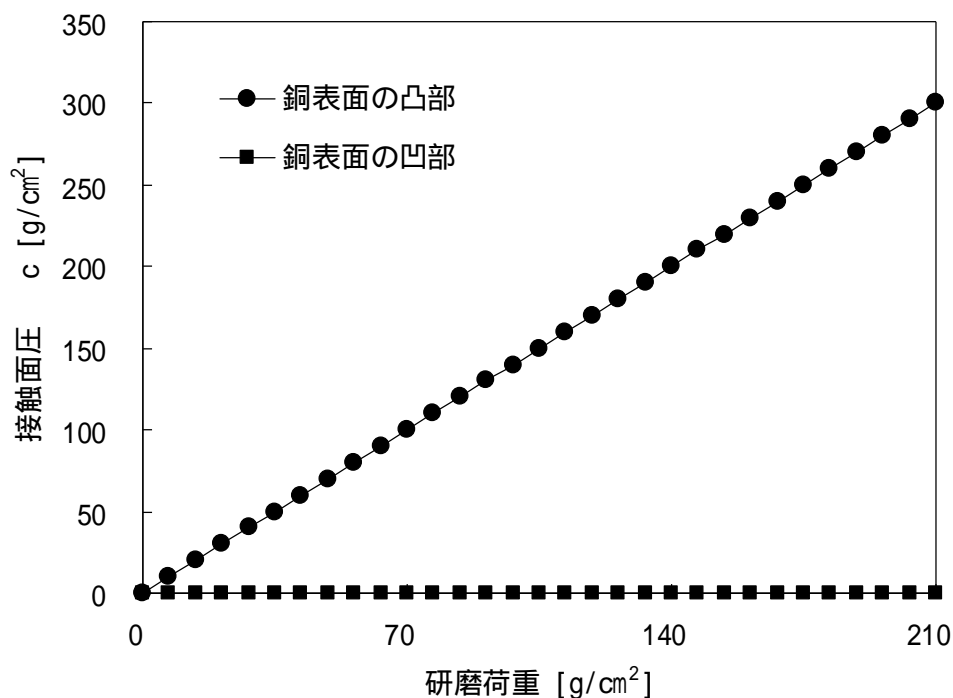


図 37 配線ディッシング $H=0.25\mu\text{m}$ 発生した際の研磨荷重に対する凹部及び凸部の接触荷重の解析結果（研磨パッド表面を平滑平面とした場合）

次に、研磨面圧を $F=210\text{g}/\text{cm}^2$ に固定し、配線ディッシング H を変化させたときの凹部と凸部に対する接触面圧 c の変化について解析を行った。図 38 に配線ディッシング H に対する凹部及び凸部の接触荷重の解析結果を示す。その結果によると $H=0$ の場合、つまり、ディッシングが発生していないときの研磨荷重 F は、研磨面の全面に均等に加わるため $F=c$ となるため $c=210\text{g}/\text{cm}^2$ となった。一方、配線ディッシング H が発生すると、凹部及び凸部間の接触面圧 c に差が発生した。凹部の接触面圧 c では、配線ディッシング H が大きくと減少し、 $H=0.05\mu\text{m}$ 以上で研磨パッドが接触していないことを意味する $c=0\text{g}/\text{cm}^2$ を示した。ここで、第 3 章におけるディッシング発生の原因は、研磨パッドによる配線部への接触であると考えたが、本シミュレーションモデルを用いた解析結果において、 $0.05\mu\text{m}$ 以上の段差において研磨パッドは接触していないことを示しており、実験との間に大

きな相違が見られる。そこで、研磨パッドの表面に存在する微小な粗さについて注目した。第 2 章で述べた通り、研磨パッドは研磨物に対する切削性を高めるためにダイヤモンド砥粒を電着させたディスクと接触させて回転させることにより、表面を粗らす工程が用いられる。

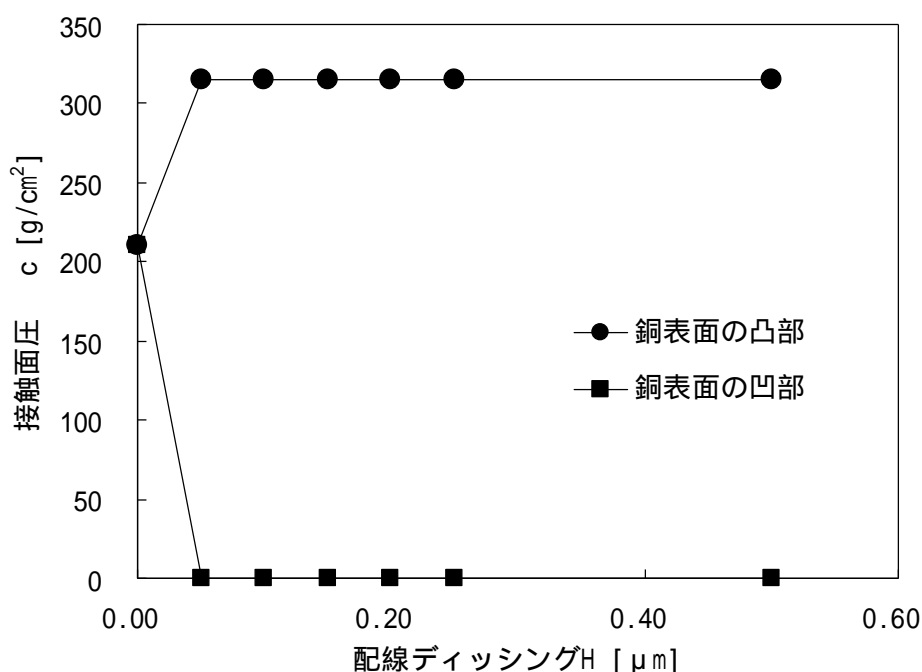


図 38 研磨面圧 $210\text{g}/\text{cm}^2$ を加えたときの配線ディッシング H に対する凹部及び凸部の接触面圧の解析結果（研磨パッド表面を平滑平面とした場合）

図 36 のシミュレーションモデルでは、ポリウレタン製の研磨パッド表面を平滑平面として解析を行ってきたが、研磨パッド表面に存在する微小な粗さを考慮した新たなシミュレーションモデルについて再検討することにした。ダイヤモンドコンディショナーによる研磨パッドの表面粗さを把握するため、コンディショニング後の研磨パッド片をサンプリングして、触針式表面段差プロファイラー（東京精密社製）を用いて、表面段差形状を計測した。図 39 にコンディショニング後の研磨パッド表面における表面粗さ測定結果を示す。

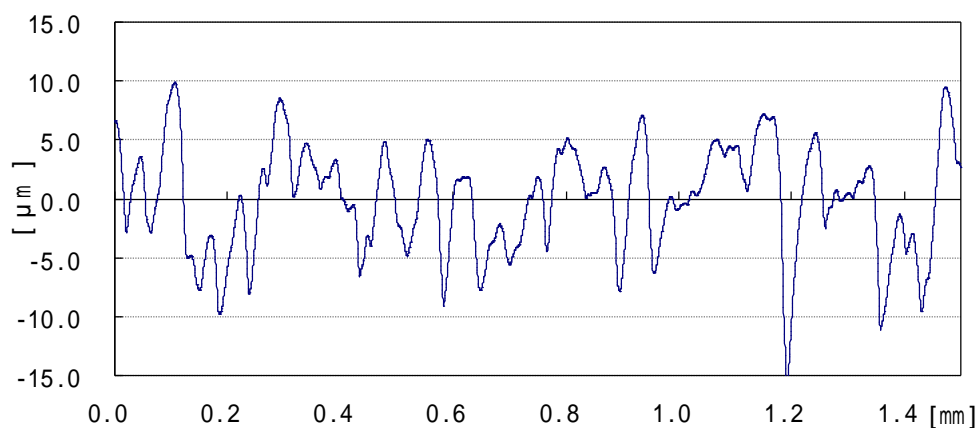


図 39 コンディショニング後の研磨パッド表面における表面粗さ測定結果

この測定結果によると、研磨パッド表面には、多数の凹凸が存在しており、Z 方向のレンジとして平均 $10\mu\text{m}$ 及び山と山の間隔が平均 $5\mu\text{m}$ であることが明らかになった。これらの断面構造を考慮し、より実際の研磨パッド表面に近い解析モデルを設計した。図 40 に研磨パッド表面粗さをパルス形状に変換した FEM 解析用接触モデル図を示す。

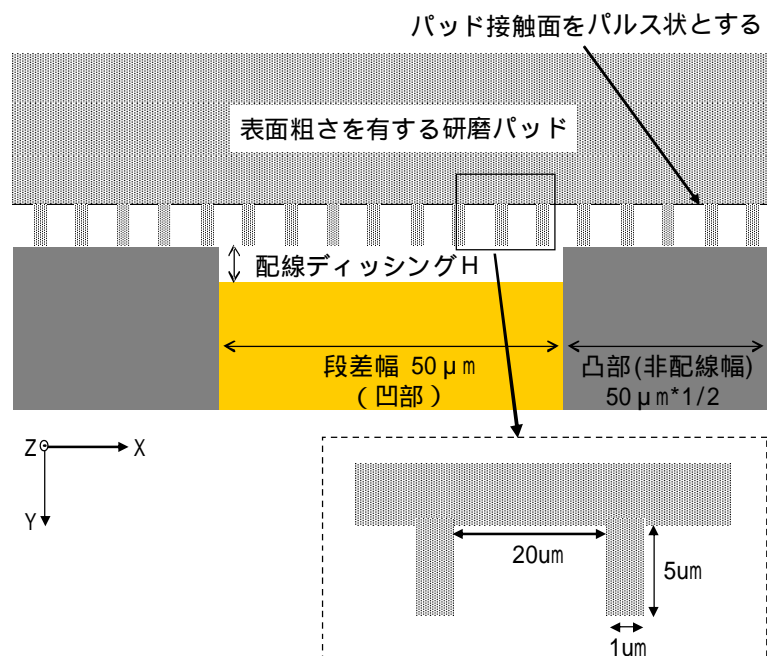


図 40 研磨パッド表面粗さをパルス状に変換した FEM 解析用接触モデル図

この接触モデルを用いて、研磨荷重 $F=0$ から 210g/cm^2 の範囲で変化させたときの配線ディッシング H に対する接触面圧についてシミュレーションを行った。図 41 に配線ディッシング $H=0.3\mu\text{m}$ 発生した時の研磨荷重に対する凹部及び凸部の接触面圧 c_c の解析結果を示す。

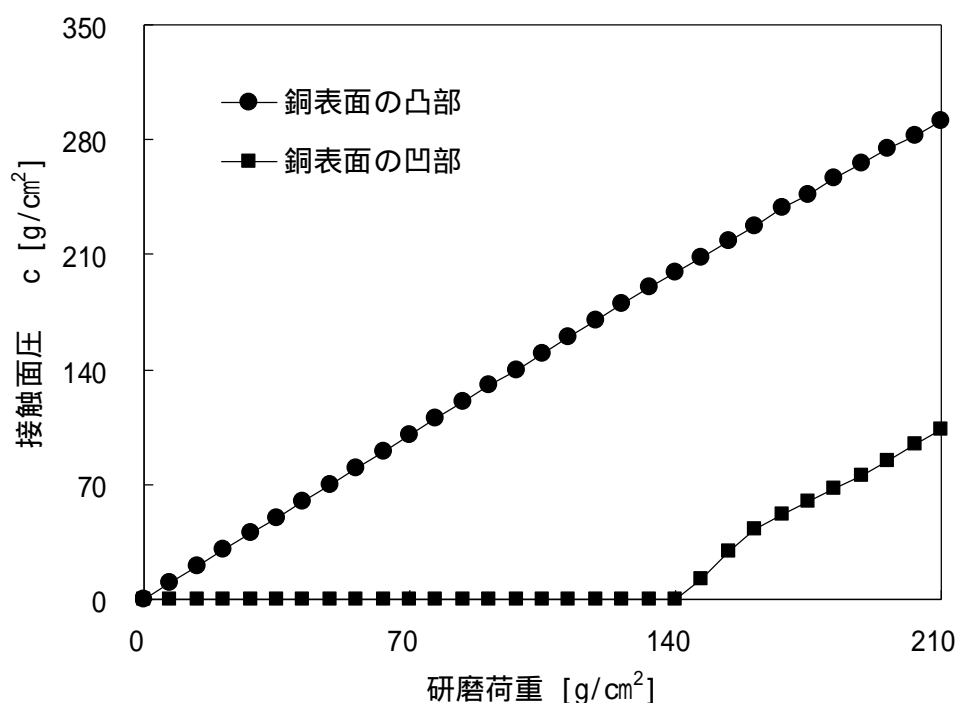


図 41 配線ディッシング $0.3\mu\text{m}$ 発生した際の研磨荷重に対する凹部及び凸部の接触荷重の解析結果（接触部の研磨パッド断面構造をパルス状とした場合）

その結果、研磨荷重に対して非配線部である凸部の接触面圧 c_c の値は、研磨パッド表面を平滑表面とみなした時の結果と比較して、大きな差は見られなかった。一方、配線部である凹部に対する接触面圧は、研磨荷重 $F=140\text{g/cm}^2$ 以上において発生し、 $F=210\text{g/cm}^2$ では接触面圧 $c_c=95\text{g/cm}^2$ を示した。この結果は、研磨パッド表面に粗さ成分を付与することにより、研磨パッド表面が配線ディッシング部に接触しやすくなることを明らかにした。これは、パルス状の研磨パッド表面モデ

ルによるウエハに対する接触面積の減少により、同じ研磨荷重においても研磨パッドの応力変形量が増加したことが原因だと考えられる。

次に、同解析モデルを用いて、研磨面圧 $F=210\text{g}/\text{cm}^2$ に固定して配線ディッシング H を変化させたときの凹部と凸部に対する接触面圧 c の変化について解析を行った。図 42 に研磨面圧 $210\text{g}/\text{cm}^2$ を加えたときの配線ディッシング量に対する凹部及び凸部の接触荷重の解析結果を示す。

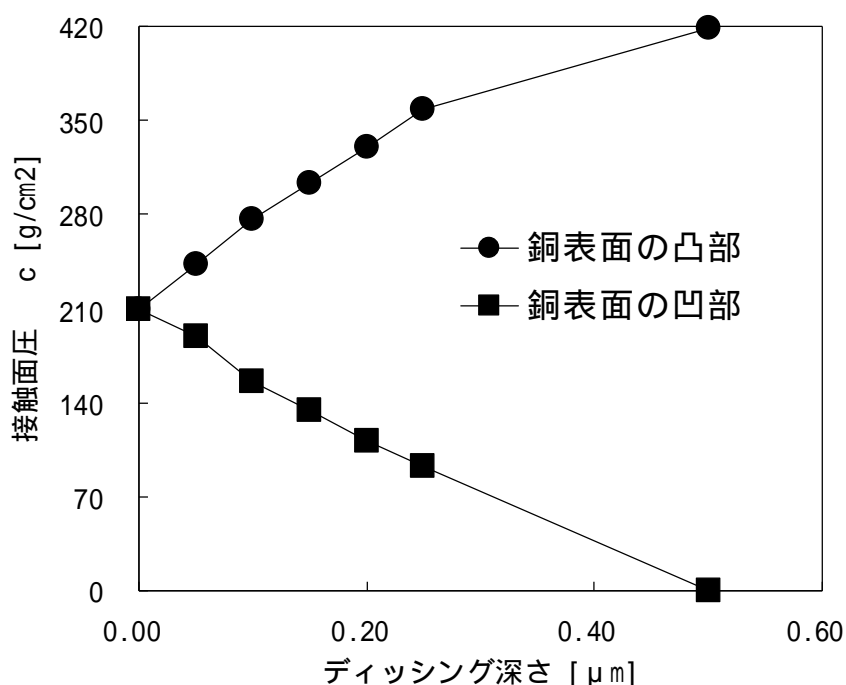


図 42 研磨面圧 $210\text{g}/\text{cm}^2$ を加えたときの配線ディッシング量に対する凹部及び凸部の接触荷重の解析結果（接触部の研磨パッド断面構造をパルス状とした場合）

その結果、凹部において、配線ディッシング $H=0$ から $0.5\mu\text{m}$ の範囲で接触面圧が検出される結果となった。これは、ディッシング量 $0.5\mu\text{m}$ の深さまで研磨パッドが、Cu 配線表面に接触することを意味している。この結果により、研磨パッドの表面凹凸が、ディッシング発生による配線段差部にも追従して接触する事を意味している。

4.3 パターンウエハによる実験値とシミュレーション結果の照合

2種類の研磨パッド表面をモデル化して配線部に対する研磨パッドの接触面圧を求めたが、シミュレーション結果で出力される数値は、接触面圧であるため実際のディッシング量との比較ができない。

ここで、第3章で求めた図27の研磨荷重による研磨速度の結果を用いると、各研磨荷重におけるCu研磨速度を調べることができる。また、シミュレーションの結果より得られた接触面圧は、ディッシングが発生したときの配線部に対する面圧を示しているため、Cu配線部に対する研磨荷重であると言える。この定義に基づき、シミュレーション結果で得られた接触面圧でのCu研磨速度にそれぞれ求めた。それら研磨速度からディッシング発生までの所要時間を計算した。計算により求めたディッシング発生に必要な時間の積算時間とディッシングHとの関係を図43に示す。

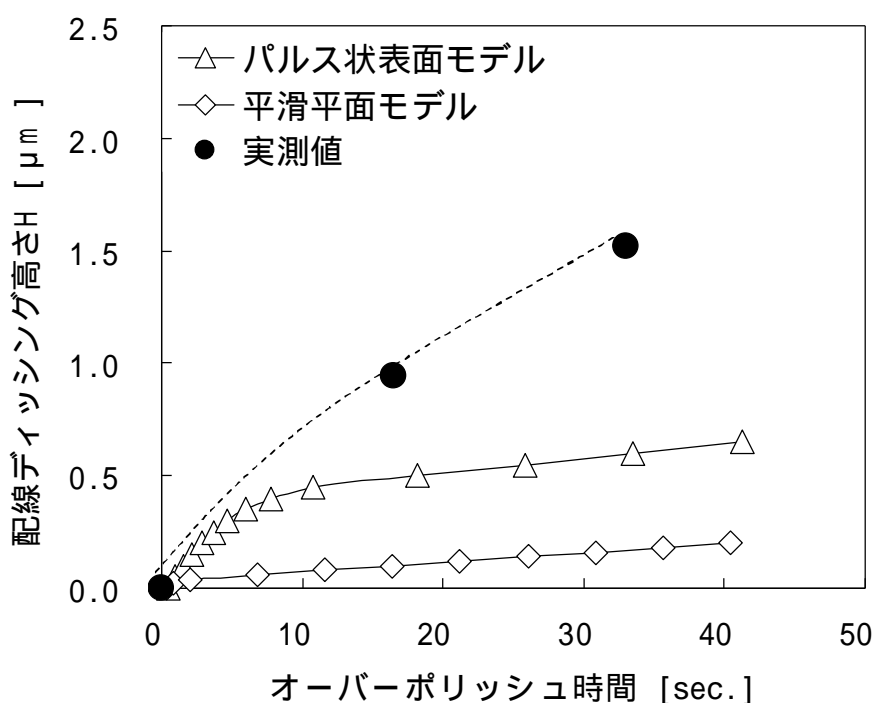


図43 シミュレーションによる配線部への接触面圧から求めたディッシング発生までの研磨時間と実測値の照合

また、第 3 章でのディッシングの実験値を同グラフに挿入してシミュレーション結果と実験結果とを照合した。ところが、実測値シミュレーション結果が、配線ディッシング高さ $H=0.3\mu\text{m}$ 以上で大差ある結果が得られた。このシミュレーションによるディッシングの照合結果は、研磨速度のみから計算したものであり、溶解速度を考慮していない。そこで、溶解速度と研磨速度の両方を考慮して照合した結果を図 44 に示す。

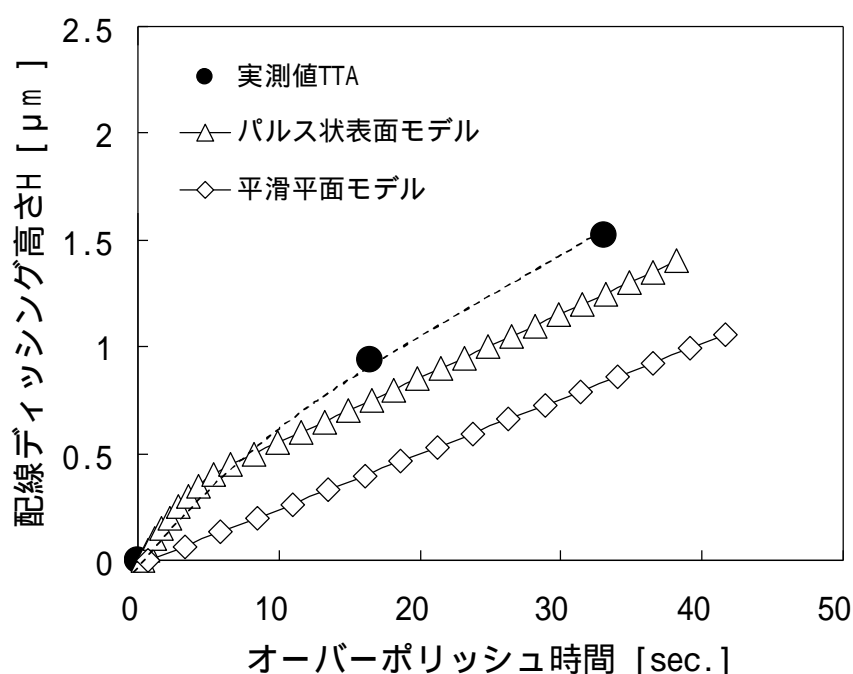


図 44 溶解速度と研磨速度を考慮したシミュレーションによるディッシング発生までの研磨時間と実測値との照合

図 44 の結果により、研磨パッド表面を平滑平面としたモデルでの結果において、ディッシングの進行速度は、実験値に比べて遅くオーバーポリッシュ時間 34 秒後においてもディッシング H が約 $0.8\mu\text{m}$ となった。一方、パルス状の表面モデルでは、オーバーポリッシュ時間 10 秒まで実験値とほぼ同等の挙動を示し、オーバーポリッシュ時間 34 秒後において、実験値との誤差 15%の結果を得られた。この事

から、ディッシングの発生は、研磨パッドの粗さ凹凸による配線部への接触とスラリーによる溶解速度の両方が強く関係していると考えられる。また、これらの結果により、パルス状の断面構造を持つ研磨パッドモデルでのシミュレーション結果は、実際の研磨挙動を再現する上で有効であると考えられる。

4.4 まとめ

オーバーポリッシュ時にディッシングが発生する大きな原因として、研磨パッドの粗さ凹凸による配線部への接触であると考え、有限要素法を用いてディッシングが発生したときの配線部に加わる接触面圧について解析を行った。平滑な研磨パッド表面と実際の研磨パッド表面粗さを再現したパルス状表面の 2 種類の接触モデルについて解析を行った。また、それら解析結果より算出した接触荷重における研磨速度を計算し、ディッシングが発生するまでの時間を求めた。この計算結果と実測値を照合した結果、両シミュレーション結果共に実験値と大きく異なる結果が得られた。そこで、研磨スラリーによる溶解速度を考慮して再計算を行うと、パルス状平面を用いて解析した結果が実験値に近い挙動を示すことを明らかにした。これらの結果より、ディッシングを $0.3\mu\text{m}$ 以上発生させないための条件として、図 42 から配線部への接触面圧 $p_c=70\text{g}/\text{cm}^2$ において研磨速度が発生せず、溶解速度をゼロにする事が有効であると考えられる。

第 5 章 配線保護膜の形成と表面平坦化技術

5.1 緒言

第 4 章でのシミュレーションにより、ディッシングは、配線部に研磨パッドが接触することによる研磨損失と研磨スラリーによる Cu の溶解によって発生すると説明した。また、研磨荷重 $210\text{g}/\text{cm}^2$ の条件下では、ディッシング量 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の配線部に対して $70\text{g}/\text{cm}^2$ の接触面圧が発生している。そこで、研磨パッドによる配線部への接触を軽減する方法として、研磨荷重を低く設定することを考えられるが、3 第 3 章の図 27 からわかるように研磨荷重を低下させることによって、研磨速度に大きな減少が発生することは明らかである。実際に研磨荷重を $210\text{g}/\text{cm}^2$ から $140\text{g}/\text{cm}^2$ へ減少した場合、約 $2.5\text{ }\mu\text{nm}/\text{min}$ の研磨速度の低下を引き起こしてしまう。また、凹凸がない平滑な研磨パッドを使用すると、Cu 研磨速度を大幅に低下させてしまう。これらの懸念事項から研磨パッドの粗さ及び研磨荷重による改善が困難であるため、他の方法で研磨パッドの接触及び溶解を解決するため、Cu 反応層の表面に配線保護層を形成することを検討した。この配線保護層を形成することにより、研磨パッドによる機械的な接触から配線の損失を低減するだけでなく、研磨液による Cu 表面の溶解及び腐食から Cu 配線を保護することができる。図 45 に配線保護層の形成モデルを示す。

このように、配線保護層は Cu 表面に接触する研磨パッド及び砥粒から配線を保護し、ディッシングの進行を防ぐことが期待できる²²⁾。ここで、Cu に対する防食効果がある添加剤として、代表的なものを表 5 に示す。それらの中で、Cu 研磨スラリーに添加される酸化剤に対して影響が少なく、かつ強固な防食性を示すものとしてベンゾトリアゾール(BTA: Benzotriazol)を評価した。

BTA は、ベンゼン環を有する芳香族化合物であり、2 価の Cu イオンとイオン結合し、Cu 表面に鎖状の薄膜層を形成することで知られている²³⁾。

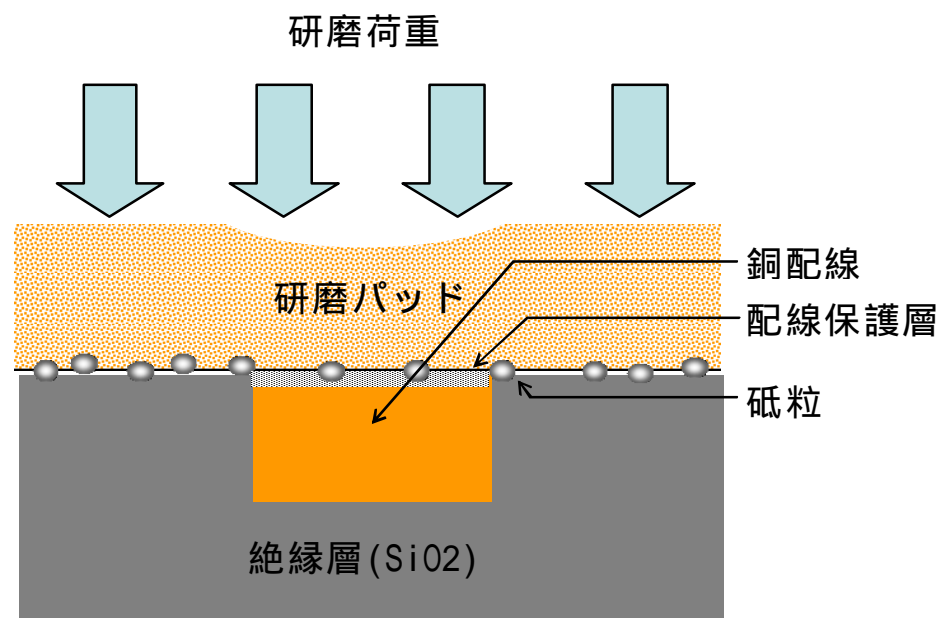


図 45 配線保護層の形成による配線ディッシングの防止モデル

表 5 Cu に対する主な防食剤の一覧

防錆剤の分類		代表例	皮膜の特徴
沈殿皮膜型	水中イオン型	リン酸塩	多孔質・厚膜
		亜鉛塩	密着性弱
	金属イオン型	ベンゾトリアゾール	緻密
		メルカプトベンゾチアゾール	薄膜
		窒素環状化合物	密着性中
吸着皮膜型		アミン類	密着性弱
		界面活性剤	密着性弱

また、Wegb らは、硝酸を添加した酸性下のスラリーに対し BTA を添加することで Cu に対する溶解速度を 10 分の 1 程度にまで抑制されていると報告している²⁴⁾。図 46 に BTA と Cu との反応層モデルを示す。しかしながら、BTA の添加による表面保護層の形成は、ディッシング発生時の配線表面を保護すると同時に研磨が行なわれる Cu 表面も不活性化されてしまうため、研磨速度の低下につながることも報告されている²⁵⁾。よって、研磨速度の低下を引き起こすことなく、配線ディッシングを抑制可能な防食剤を新たに開発する必要がある。高速研磨に必要な新しい防食剤と従来技術である BTA の特徴を比較したものを表 6 にまとめる。

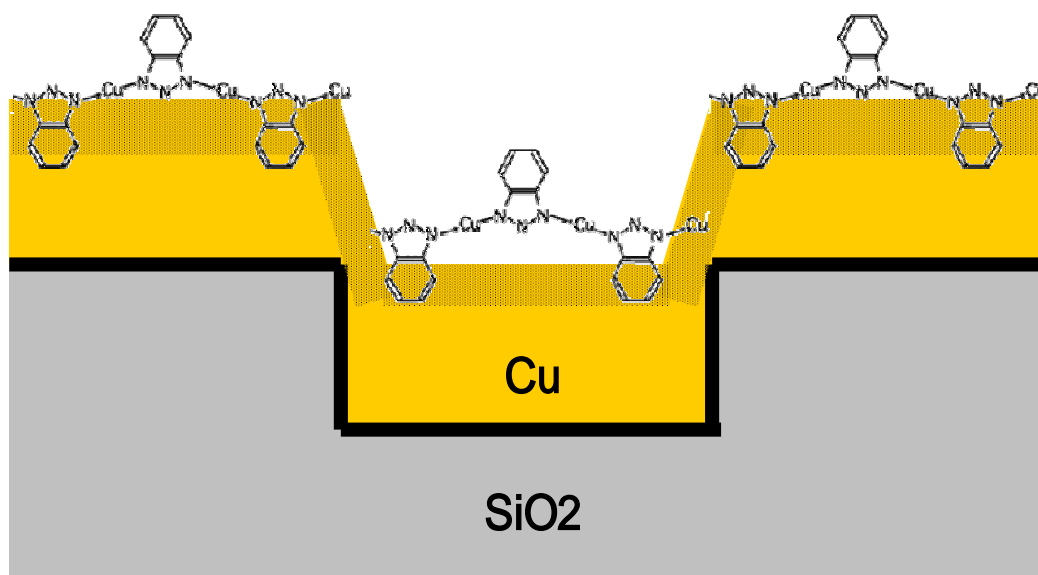


図 46 ベンゾトリアゾール系防食剤による Cu 表面への配位モデル

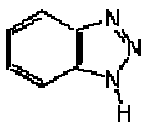
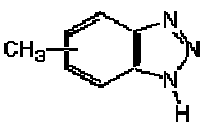
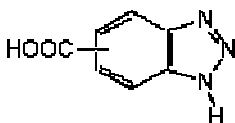
表 6 高速研磨スラリーに求められる防食剤の性能

	溶解速度の抑制	凸部凹部での研磨速度比
BTA		
高速研磨に必要な防食剤		

5.2 芳香族系防食剤の官能基装飾による保護層の防食性及び機械的強度の評価

Cu の高速研磨に求められる防食性添加剤の要素として、第 4 章のシミュレーション結果を用いて明確にすることができる。ディッシングの目標値である $0.3\mu\text{m}$ 以内に配線損失を抑えるためには、研磨パッドによる接触面圧 $70\text{g}/\text{cm}^2$ の機械的切削に耐性を持ち、かつ $210\text{g}/\text{cm}^2$ の研磨荷重では研磨除去できる防食層を形成が重要である。この目標性能に適合する防食剤を検討するため、BTA をリファレンスとしてベンゼン環に官能基を装飾した防食剤による反応層の機械的強度について評価を行った。本評価に用いた 3 種類の防食剤の構造を表 7 に示す。

表 7 官能基の装飾により防食性を变化させた防食剤

防錆剤	Benzotriazole(BTA)	Tolyltriazole (TTA)	Calboxyl-BTA (C-BTA)
分子構造			
分子式	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$

Tryle-triazole(TTA)では、ベンゼン環にメチル基を装飾することで、Cu 表面との反応基となる 5 員環の窒素による電子供与性が弱まるとされている²⁶⁾。これにより、Cu イオンとの結合力が弱まり、形成される配線保護層の強度を BTA よりも弱まると考えられる。また、Calboxyl-triazole(CBTA)では、ベンゼン環にカルボキシル基を装飾することで、配線保護層を半水溶性にできると考えられる。表 7 に示す 3 種類の BTA、TTA 及び CBTA を数種類の添加濃度にて研磨スラリーに添加した。この評価に用いた研磨スラリーの組成を表 8 に示す。まず、各スラリーによって形成される保護層の防食性を調べるため、ポテンショスタットを用いて Cu 表面に流れる腐食電流の測定を行った。

図 47 に BTA の添加濃度を変えたときのターフェルプロットに腐食電流の挙動について示す。BTA を添加していない場合、印加電圧 0.5V 以上であっても腐食電流は増加し続けていることがわかる。また BTA0.84mmol/L 添加した際には、印加電圧 0.5V 以上で腐食電流が低下し、 $3\text{A}/\text{cm}^2$ 程度になった。さらに、BTA8.4mmol/L 及び 84mmol/L 添加した場合、印加電圧に対して腐食電流がほとんど増加せず、低い値を示した。これは、防食層によって Cu 表面に不活性層が形成されているためだと考えられる。よって、腐食を抑制するための BTA の必要濃度は、8.4mmol/L から 84mmol/L であることが明らかになった。

表 8 防食剤の評価に用いたスラリー組成

No.	pH	Chelate agent	Inhibitor
1	2	Glycine 0.67mol/L	-
2	2	Glycine 0.67mol/L	BTA 0.084mmol/L
3	2	Glycine 0.67mol/L	BTA 0.84mmol/L
4	2	Glycine 0.67mol/L	BTA 8.4mmol/L
5	2	Glycine 0.67mol/L	BTA 84mmol/L
6	2	Glycine 0.67mol/L	TTA 0.075mmol/L
7	2	Glycine 0.67mol/L	TTA 0.75mmol/L
8	2	Glycine 0.67mol/L	TTA 7.5mmol/L
9	2	Glycine 0.67mol/L	TTA 75mmol/L
10	2	Glycine 0.67mol/L	CBTA 0.061mmol/L
11	2	Glycine 0.67mol/L	CBTA 0.61mmol/L
12	2	Glycine 0.67mol/L	CBTA 6.1mmol/L
13	2	Glycine 0.67mol/L	CBTA 61mmol/L

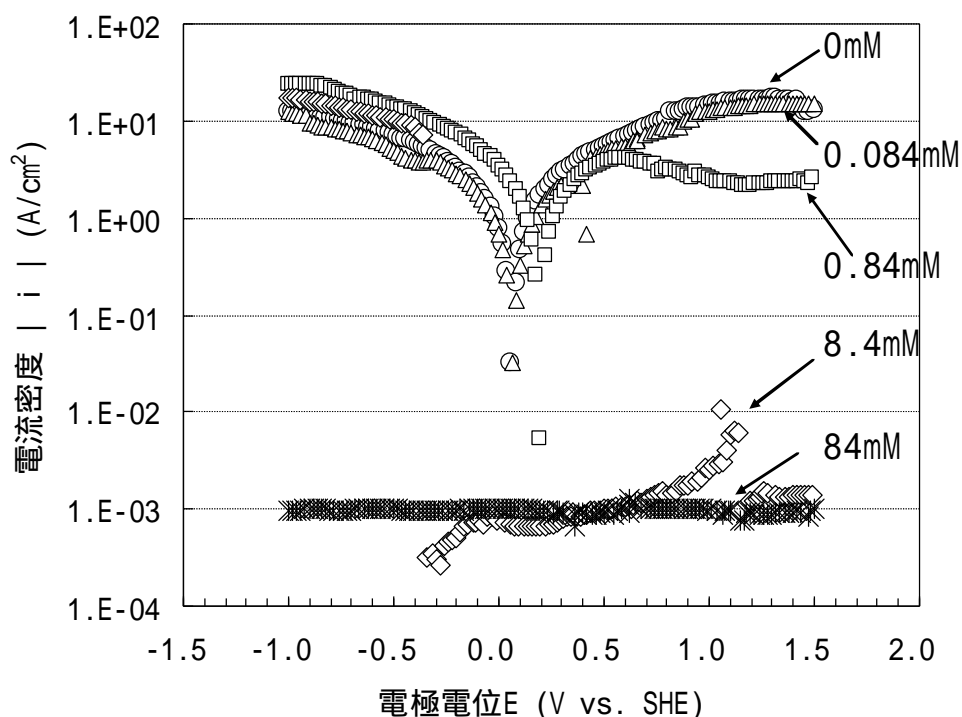


図 47 研磨スラリー中の BTA 添加濃度に対する電極電位 E(V vs.SHE)と
電流密度 $|i|$ (A/cm²) との関係

次に、図 48 に TTA の添加濃度を変えたときのターフェルプロットに腐食電流の挙動について示す。TTA を添加していない場合、前データと同じくカソード領域において印加電圧の増加に伴い、腐食電流の増加を確認した。TTA を 0.075mmol/L 添加したスラリーでは、添加なしと同様の曲線を描き 0.5V 以上であっても腐食電流は増加し続けていることがわかる。また、TTA 0.75mmol/L 添加したスラリーでも添加なしと同様の結果を示した。一方、TTA 7.5mmol/L 添加したスラリーでは、印加電圧 0.5V 以上で腐食電流の増加が見られなくなった。これは、印加電圧による Cu 表面の酸化が、ある一定以上進行した場合、TTA による表面保護層が過剰な酸化を防いでいることを意味していると考えられる。さらに、TTA 75mmol/L 添加した場合、顕著な腐食電流の抑制が確認され、カソード領域でほとんど腐食電流の増加が見

られなかった。これは、TTA の保護層により表面酸化がほとんど進行していないことを示している。

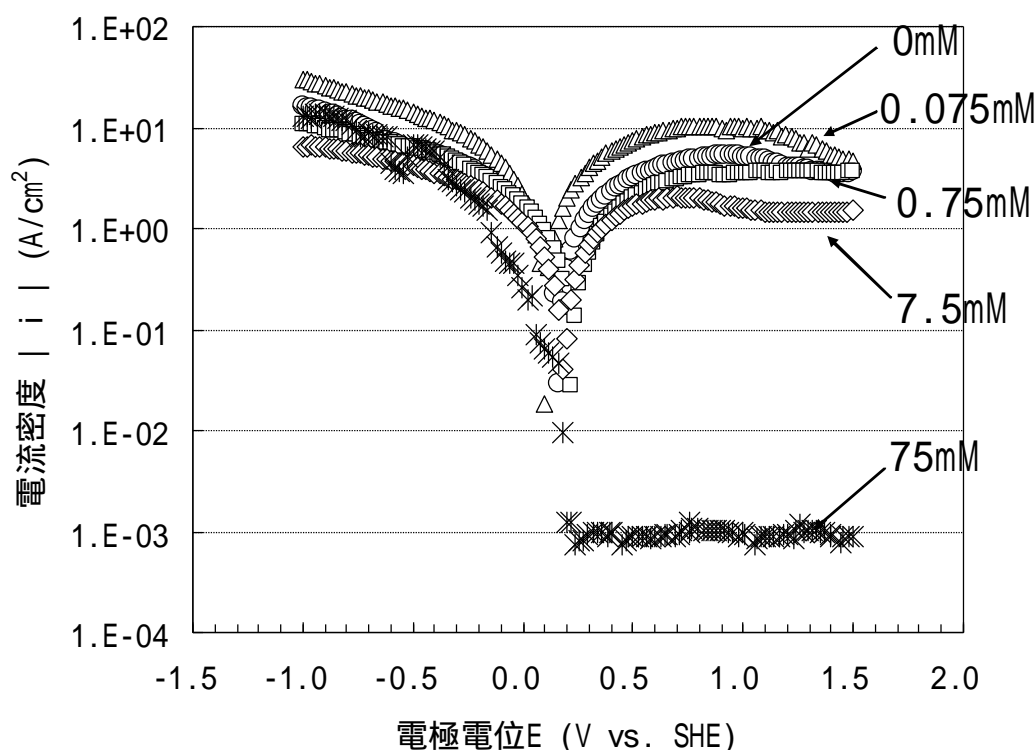


図 48 研磨スラリー中の TTA 添加濃度に対する電極電位 E (V vs. SHE) と電流密度 $|i|$ (A/cm^2) との関係

次に、図 49 に CBTA の添加濃度を変えたときのターフェルプロットによる腐食電流の挙動について示す。CBTA を添加しない場合、TTA の測定結果と同様にカソード領域において印加電圧の増加に対して、腐食電流の増加を確認できる。さらに、C-BTA の添加量を 0.061mmol/L から 61mmol/L まで増加した場合でも、添加なしとほぼ同等の挙動を示しており、印加電圧に対して腐食電流の抑制効果が確認できなかった。この結果から、C-BTA は、Cu 表面に対する防食効果を持たないと考えられる。

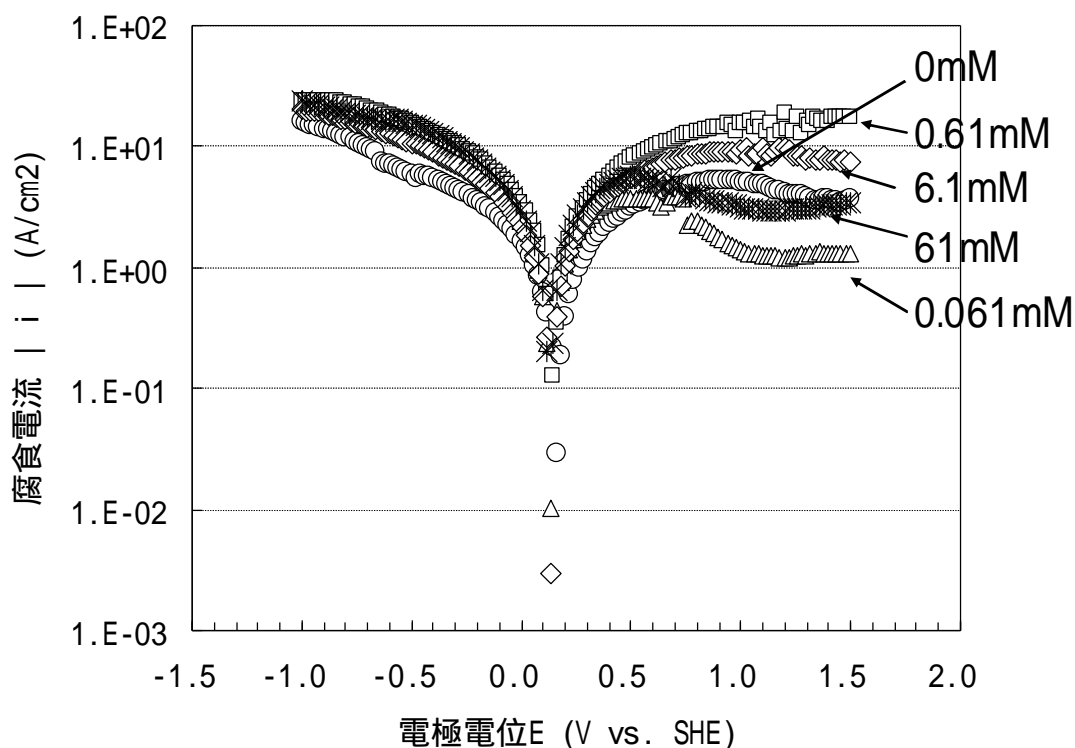


図 49 研磨スラリー中の CBTA 添加濃度に対する電極電位 E (V vs. SHE) と電流密度 $|i|$ (A/cm^2) との関係

これまでの評価で Cu 表面を対して防食性が確認できる添加濃度は、BTA においては $0.84mmol/L$ 以上であることがわかる。また、TTA において防食性を示す添加濃度は、 $7.5mmol/L$ 以上であり、C-BTA においてはいずれの添加濃度に対しても防食性が確認できなかった。防食剤による腐食電流の抑制効果について明らかになったが、研磨において、それら形成した保護層の機械的強度を評価する必要がある。一方、保護層は、Cu 研磨速度を低下させることが考えられるため、実際に研磨スラリー中に防食剤を添加して研磨荷重を変化させたときの Cu 研磨速度を比較することにより、保護層の脱離強度を見ることにした。表 9 に評価に用いた研磨スラリーの組成及び表 10 に研磨条件について示す。

表 9 防食剤の保護層の機械的強度試験に用いたスラリー組成

No.	pH	Chelate agent	Inhibitor	Abrasive solid
1	2	Glycine 0.67mol/L	-	Colloidal Silica 5%
2	2	Glycine 0.67mol/L	Benzotriazole 84mmol/L	Colloidal Silica 5%
3	2	Glycine 0.67mol/L	Tolyetriazole 75mmol/L	Colloidal Silica 5%
4	2	Glycine 0.67mol/L	Calboxyl benzotriazole 61mmol/L	Colloidal Silica 5%

表 10 防食剤の保護層の機械的強度試験に用いた研磨条件

研磨面圧 [g/cm ²]	0-500
周速度 [mm/sec]	785
スラリー流量 [ml/min]	50
研磨時間 [sec.]	60

また、図 50 に各種防食剤の添加による研磨面圧荷重に対する Cu 研磨速度との関係の結果を示す。まず、BTA を添加した場合について見てみると、すべての研磨面圧の領域において、防食剤添加なしの時の研磨速度を大きく下回っていることが明らかになった。また、高荷重域においても研磨速度は 2μm/min 以下となり、防食剤による研磨速度低下を解消できる研磨荷重は、0 から 350g/cm² の範囲で確認することができなかった。TTA 添加スラリーにおいて、面圧荷重 0 及び 70g/cm²

の低荷重領域では BTA 添加スラリーと同様に、防食剤添加なしの研磨速度よりも下回る結果となった。しかし、研磨荷重 $100\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の研磨荷重では、防食剤添加なしとほぼ同等の研磨速度を示した。これにより TTA を添加したスラリーにおいて、防食剤による研磨速度の低下が解消される研磨荷重は、 $100\text{g}/\text{cm}^2$ 付近にあると考えられる。CBTA 添加スラリーにおいては、防食剤添加なしのスラリーとほぼ同等の挙動を示した。

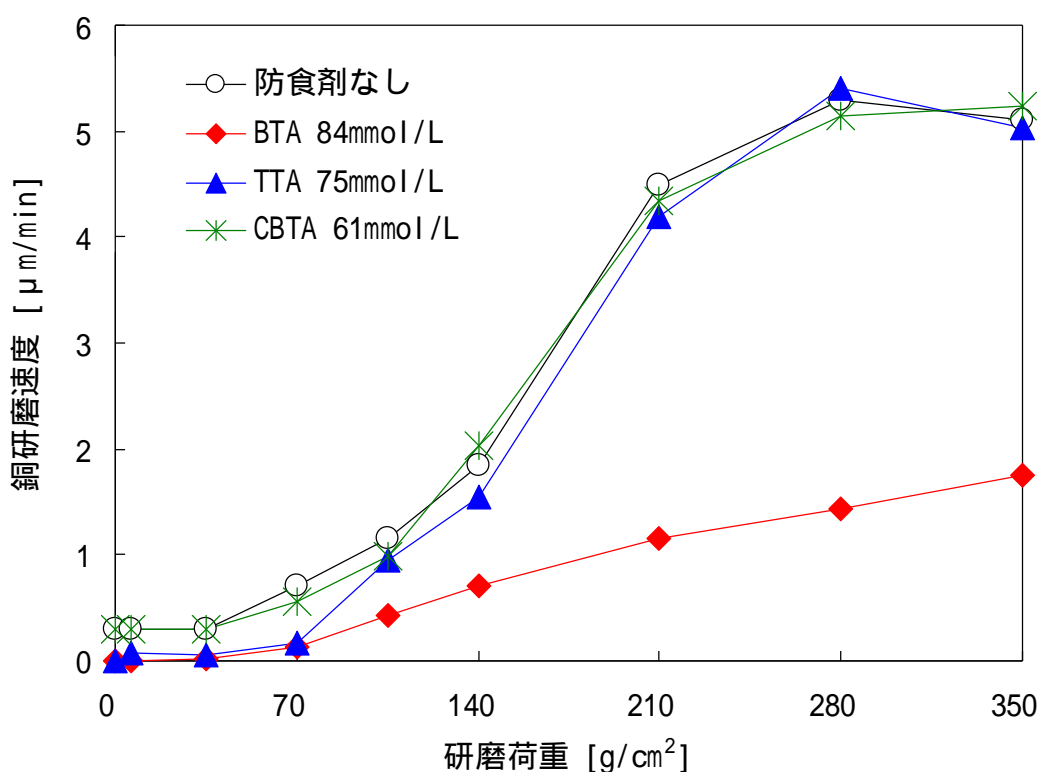


図 50 研磨スラリー中に防食剤を添加したときの研磨荷重に対する
Cu 研磨速度との関係

さらに、図 50 の結果から研磨荷重 $70\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $210\text{g}/\text{cm}^2$ での研磨速度とそれらの研磨速度比についてまとめたものを表 11 に示す。このとき、 $210\text{g}/\text{cm}^2$ での研磨速度は、実際に研磨する Cu 表面での研磨速度を示しており、 $70\text{g}/\text{cm}^2$ での研磨速度は、第 4 章のシミュレーション結果より $0.3\mu\text{m}$ のディッシングが発生したときの

配線に加わる面圧を示しているため、ディッシングの発生速度と考えることができる。また、これらの研磨速度比が大きく、かつ $210\text{g}/\text{cm}^2$ での研磨速度が大きいほど良いので TTA が最も優れていると考えられる。

表 11 各防食剤を添加したときの研磨荷重 $210\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $70\text{g}/\text{cm}^2$ での
研磨速度及び研磨速度比

	70g/cm ² での 研磨速度[$\mu\text{m}/\text{min}$]	210g/cm ² での 研磨速度[$\mu\text{m}/\text{min}$]	研磨速度比
防食剤なし	0.7	4.5	6.4
BTA	0.1	1.4	14
TTA	0.1	4.1	41
CBTA	0.5	4.2	8.4

ここで、BTA を添加したスラリーの研磨速度が、他と比べて大幅に低下した原因について検討する必要がある。この原因として、防食剤の強い機械的強度により、研磨パッド及び砥粒で除去できず、研磨面が保護層で覆われていることが考えられるが、研磨荷重に対する研磨速度の差の結果だけでは不十分である。そこで、研磨後の Cu 表面に保護層による残留があるかを確認するため、FT-IR を用いて表面分析を行った。表面分析を行ったウエハは、図 50 の結果の中で研磨面圧 $210\text{g}/\text{cm}^2$ で研磨したものを使用した。FT-IR による研磨後 Cu 表面の分析結果を図 51 に示す。その結果、BTA 添加のスラリーで研磨を行ったウエハ表面には BTA のベンゼン環起因からなる強いピークが 1600cm^{-1} 付近に検出され、TTA においても同様の弱いピークが確認した。一方、CBTA を添加したスラリーで研磨したウエハ表面には、同様のピークがほとんど確認できなかった。この分析結果より、BTA を添加したスラリーで研磨した Cu ウエハ上には、BTA による防食層が残留していることを確認した。また、TTA においては、弱いピークであることから TTA による少量の防食層が残留していると考えられる。一方、CBTA のにおいては、防食剤添加なし

と同じく 1600cm^{-1} 付近にピークが確認できなかったことから防食層が残留していないと考えられる。これらの結果は、図 50 の各防食剤添加による研磨面圧 $210\text{g}/\text{cm}^2$ 付近での研磨速度との関係に一致している。つまり、防食剤が形成する保護層の機械的強度は、BTA が最も高く、次いで TTA、CBTA であることを明らかにした。また、保護膜の機械的強度が強すぎると研磨速度を抑制し、高い研磨速度を得られない事が明らかになった。

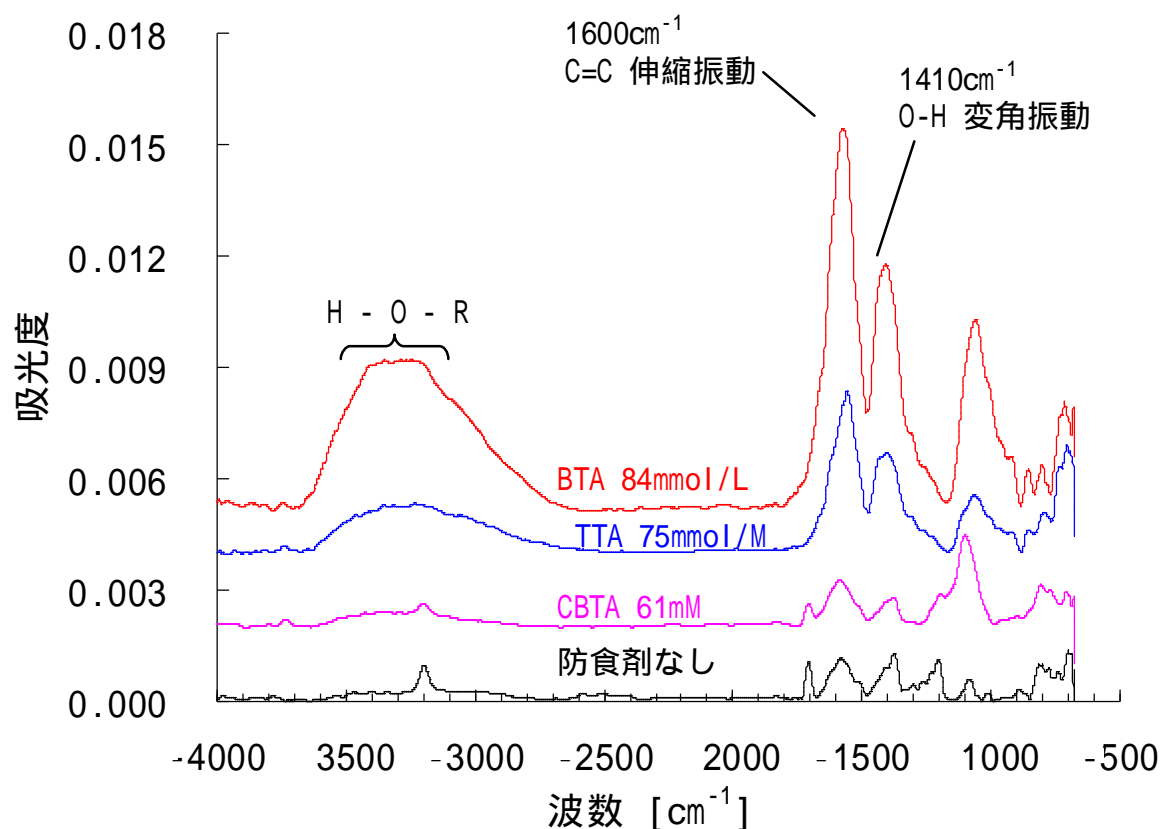


図 51 研磨荷重 $210\text{g}/\text{cm}^2$ において各防食剤を添加したスラリーで研磨した Cu 表面に対するフーリエ変換赤外分光光度 (FT-IR) による分析結果

5.3 配線保護層の形成による配線パターンウエハの表面段差解消性及び配線ディッシング耐性の評価

(1) Cu 基板を用いた配線部の段差解消特性の評価

第 3 章の図 30 パターン部の段差解消性の評価では、表面段差が減少していくにつれて研磨時の段差解消速度も低下していく傾向を示した。この理由として考えられるのは、研磨パッドの凹部への接触荷重の増加に伴う凹部と凸部との研磨速度差の減少にあると考えられる。研磨速度だけでなく表面段差の平坦化も重要な性能であるため、防食剤の添加による段差解消性への改善効果について評価する。第 5 章 5.2 で用いた 3 種類の防食剤を添加した研磨スラリーによるパターンウエハの段差解消性評価を行った結果を図 52 に示す。

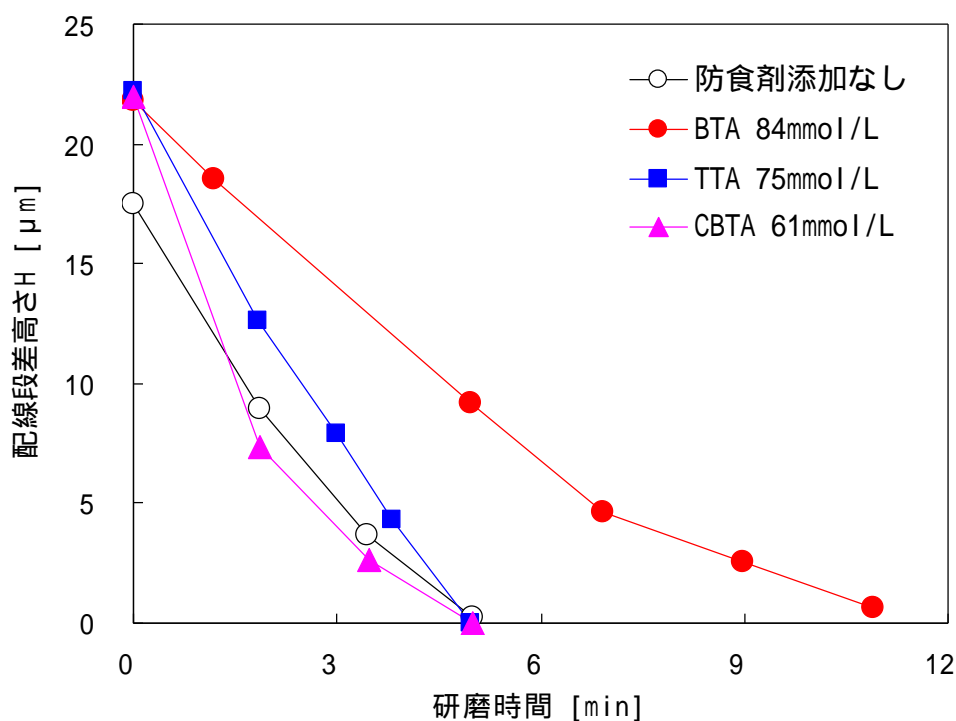


図 52 防食剤添加なしと各種防食剤添加による段差解消挙動の比較結果

この結果より、BTA を添加したスラリーでは、防食剤添加なしのスラリーより

も初期段差の解消に要する時間が約 3 分も多く必要であることが明らかになった。これは、BTA を添加することにより、研磨パッドの接触から凹部の研削を保護すると共に、凸部に対しても保護してしまったことによる凹凸部での研磨速度差が、小さくなったことが原因であると考えられる。また、TTA を添加したスラリー及び CBTA を添加したスラリーでは、初期段差の解消に要する時間が添加無しのスラリーのほぼ同じになった。一方、段差解消までの挙動は、CBTA の場合では段差が大きいときには解消性が高く、その後解消速度が低下していく傾向であるのに対し、TTA の場合では、段差解消が時間に対して直線的に減少していく傾向であり、これらの段差解消挙動に差が見られることが明らかになった。

(2) 防食剤添加によるパターンウエハでのオーバーポリッシュ耐性評価

第 3 章では、研磨速度の高速化は実現したが、オーバーポリッシュ後の配線部に大きなディッシングが発生して配線部の大半が消失した。そこで、防食剤を添加したスラリーによる配線部への保護層形成によるオーバーポリッシュに対するディッシング量の低減について再評価を行った。評価のため第 5 章 5.2 と同じく表 7 に示す 3 種類のスラリーを用いて研磨を行った。また、研磨評価に用いた試験条件を表 12 に示す。

表 12 パターンウエハでのオーバーポリッシュ評価の試験条件

研磨面圧 [g/cm ²]	210
周速度 [mm/sec]	785
スラリー流量 [ml/min]	50
研磨時間 [sec.]	各防食剤で異なるため別表12に示す。
オーバーポリッシュ [%]	30/50/100

研磨時間の設定については、各スラリーでの研磨速度が異なるため、メッキ厚み 5 μm を研磨するのに時間を各スラリーの平均研磨時間より計算し、Cu 表面がクリアされるまでの時間を 3 分割して研磨し、そのときの表面段差量を測定した。また、オーバーポリッシュの時間については、それぞれ Cu 表面をクリアするまでの時間に対して、30%、50%及び 100%追加して研磨する形とした。これら研磨時間をまとめたのを表 13 に示す。以上の試験条件下で、パターンウエハの研磨評価を行った。

表 13 各スラリーでの配線部露出までの研磨時間の設定

評価用スラリー名	平均研磨速度 (荷重 $210\text{g}/\text{cm}^2$)	配線露出までの 所要時間(min)
BTA 84mmol/L	1.3	4.0
TTA 75mmol/L	4.3	1.2
CBTA 61mmol/L	4.5	1.1

3 種類の防食剤をそれぞれ添加したスラリーによるオーバーポリッシュ耐性の評価結果を図 53 に示す。BTA を添加したスラリーは、5 μm の Cu を研磨して配線表面を露出させるまでの所要時間は、約 4 分を要した。これは、BTA 添加による研磨速度の低下によるものであると考えられる。この研磨時間に対して、オーバーポリッシュ 25%行ったところ、ディッシング量 0.3 μm となった。さらに、オーバーポリッシュ 50%ではディッシング量 0.7 μm となり、オーバーポリッシュ 100%では 50%のディッシング量と同等の 0.91 μm となった。これは、防食剤添加なしでの結果と比べて、大幅にディッシング量が改善されている。TTA 添加したスラリーでは、5 μm の Cu を研磨して配線表面を露出させるまでの所要時間は、約 1.1 分を要した。この時間に対して、オーバーポリッシュ 25%行ったところ、ディッシング量 0.002 μm となった。さらに、オーバーポリッシュ 50%ではディッシング量 0.08 μm となり、100%であっても 0.34 μm に留まった。このディッシング量は、BTA を

添加したスラリーと比較しても、大幅に改善されていることがわかる。CBTA を添加したスラリーでは、 $5\mu\text{m}$ の Cu を研磨して配線表面を露出させるまでの所要時間は、TTA と同等の約 1.1 分を要した。この時間に対して、オーバーポリッシュ 25% 行ったところ、ディッシング量 $0.43\mu\text{m}$ となった。さらに、オーバーポリッシュ 50% ではディッシング量 $0.51\mu\text{m}$ となり、100% であっても $0.87\mu\text{m}$ となった。

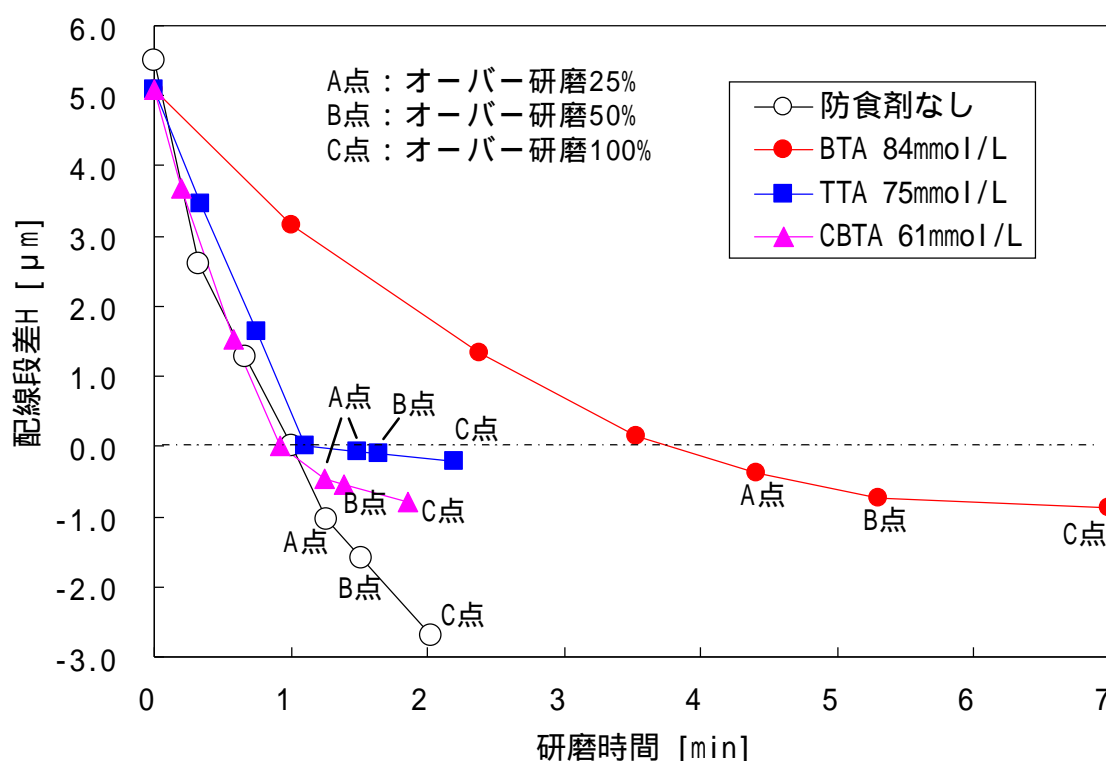


図 53 各種防食剤を添加したスラリーによるオーバーポリッシュ耐性の評価結果

これら防食剤を添加したスラリーで研磨したパターンウエハの中でオーバーポリッシュ 100%の時点での断面形状を SEM にて観察した。その結果をそれぞれ図 54、図 55、図 56 に示す。

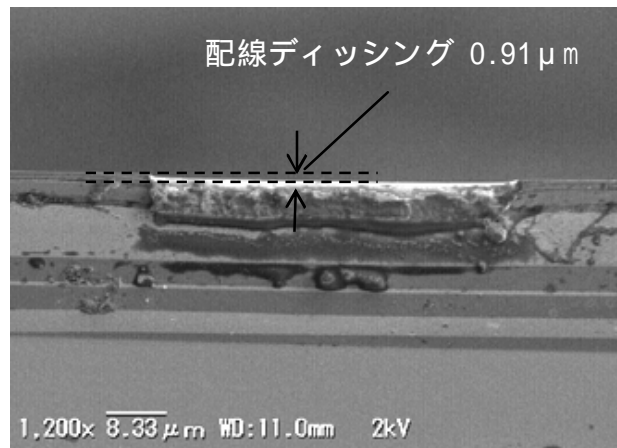


図 54 BTA 添加スラリーのオーバーポリッシュ 100%後の配線断面

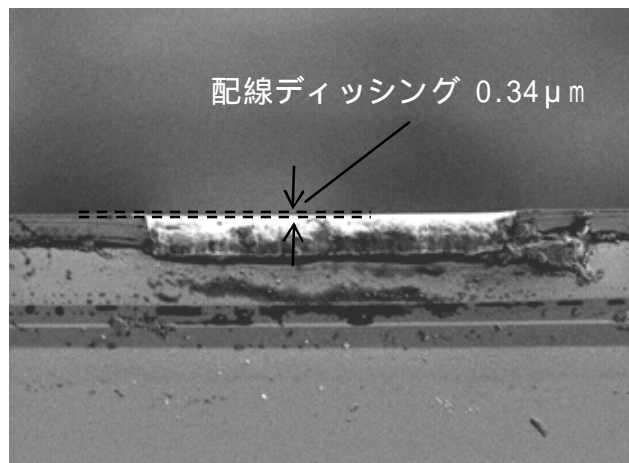


図 55 TTA 添加スラリーでのオーバーポリッシュ 100%後の配線断面

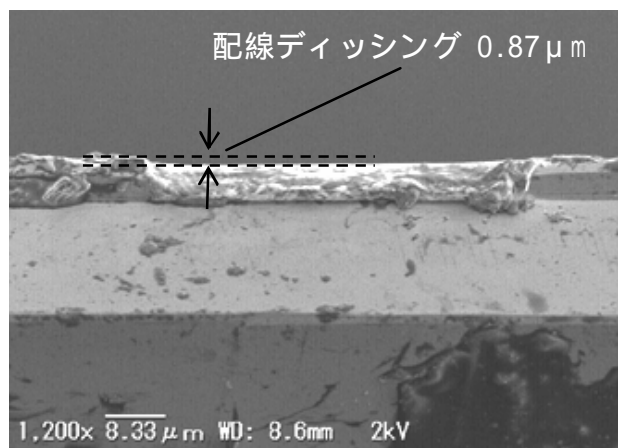


図 56 CBTA 添加スラリーでのオーバーポリッシュ 100%後の配線断面

5.4 まとめ

研磨パッドの配線部への接触によるディッシングの進行を防ぐため、BTA を主体として官能基に装飾することにより、形成させる保護層の強度を変化させた新しい 2 種類の防食剤と BTA について評価を行った。防食性を見るため、ターフェルプロットを測定して、腐食電流の挙動から防食性の強さを評価した。その結果、防食性の面で BTA が最も強く、次いで TTA、CBTA の順であることを明らかにした。また、形成される保護膜の機械強度においても、BTA が最も強く、次いで TTA、CBTA であることがわかった。各防食剤による保護層の機械強度において、防食剤添加なしの時の研磨速度と同等になった時点で保護層が脱離したものと考えると、BTA による保護層の脱離荷重は、 $350\text{g}/\text{cm}^2$ 以下で確認できなかった。一方、TTA においては、研磨面圧 $100\text{g}/\text{cm}^2$ 付近に保護層の脱離荷重が存在することが明らかになった。また、CBTA では、0 から $350\text{g}/\text{cm}^2$ の研磨面圧の範囲において、防食剤添加なしと同等の研磨速度であるため、弱い保護層であることが明らかになった。ところが、BTA は強い防食性を有するため研磨速度を防食剤添加前と比較して約 $1/2$ に低下させてしまう。また、パターンウエハによる評価では、BTA 添加スラリーで研磨した際、その低い研磨速度により配線部の平坦化に多くの時間を必要とした。一方、TTA 及び CBTA では、高い研磨速度を維持したまま研磨を行うことができた。また、オーバーポリッシュに対する耐ディッシング性能について評価を行うと、BTA 及び TTA を添加したスラリーにおいてオーバーポリッシュ 100%でのディッシング量がそれぞれ $0.91\mu\text{m}$ 、 $0.34\mu\text{m}$ となった。また、CBTA においても、ディッシング量 $0.87\mu\text{m}$ と防食剤添加なしに比べ改善効果が見られた。これらの結果より研磨速度に影響を与えず、配線部へのディッシングを低減する防食剤として、TTA が最も適していることを明らかにした。また、図 53 のディッシング結果は、第 5 章 5.2 の表 11 で得られた $210\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $70\text{g}/\text{cm}^2$ の研磨速度比に対応しており、研磨速度比が大きい防食剤ほどディッシング量を小さくなる傾向を示した。

第 6 章 高速研磨に適した研磨パッドの表面粗さ

6.1 緒言

半導体の配線工程で用いられる Cu CMP では、直径約 50 μm の独立発泡構造を有したポリウレタン製の研磨パッドが使用されている。

また、研磨パッドの基本物性として圧縮率・硬度、密度、マイクロポア占有率などを挙げることができ、これらの諸物性は研磨レート及び平坦性、表面欠陥に大きく関係している。さらに研磨パッドの性能を大きく左右するパラメータとして、研磨物に対する研削性を高めるため、研磨使用前に行われるダイヤモンド砥粒を電着させたディスクでのコンディショニング工程がある。この際に形成される表面粗さもまた研磨性能に大きく関係しており、研磨レート及びディッシングを支配する²⁷⁾。研磨パッドの表面を観察すると、独立発泡による数十 μm の凹凸とコンディショニングによって形成した数 μm の粗さが混在している。しかし、これら表面粗さは、数十ミクロンからサブミクロンクラスの範囲を持つため、粗さ全体を一度に測定することは難しい。そこで、触針式の表面段差プロファイラーと非接触式共焦点レーザー顕微鏡の 2 種類を用いて、両方の測定結果を比較して、最も適した表面粗さの測定手法を確立すると共に高速研磨スラリーで形成される多量の反応層を効率よく研磨するための研磨パッド表面について研究を行う。

6.2 研磨パッドの表面粗さとその制御方法

研磨パッドの表面粗さの制御に関して、コンディショニングの荷重が支配的であると考えられている。これは、コンディショナーの先端に電着されているダイヤモンドの刃が、研磨パッドに入り込む量とせん断に大きく関係しているためである²⁸⁾。本試験ではコンディショニングの荷重を 3 種類に変化させたものを使用した。このときに用いたコンディショニング条件について、表 14 に示す。表面分析を行う前に、コンディショニング後の研磨パッドの断面模式図を図 57 に示す。

表 14 研磨パッドのコンディショニング評価の試験条件

コンディショナー	型式	Diagrid AD3BG-150855 (KINIK Co.)
	砥粒	Blocky type, 150 [μm]
研磨パッド	品番	IC1000 050 k-grv/S400
コンディショニング荷重	[kg]	3.0, 5.0, 20.0

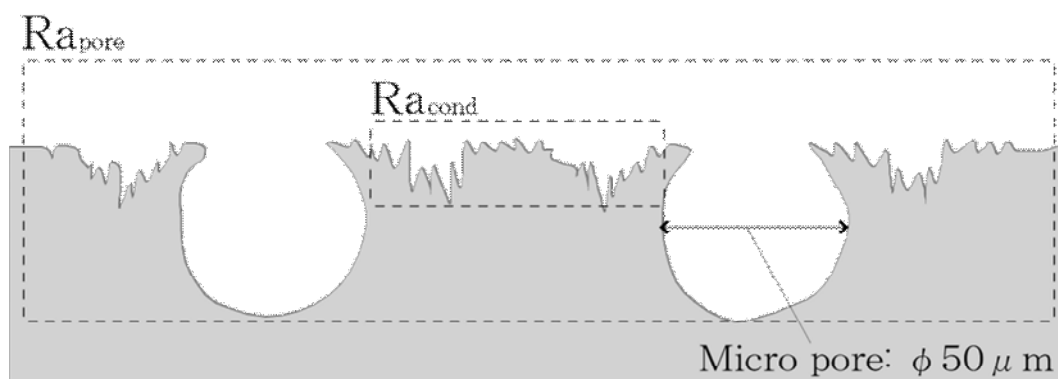
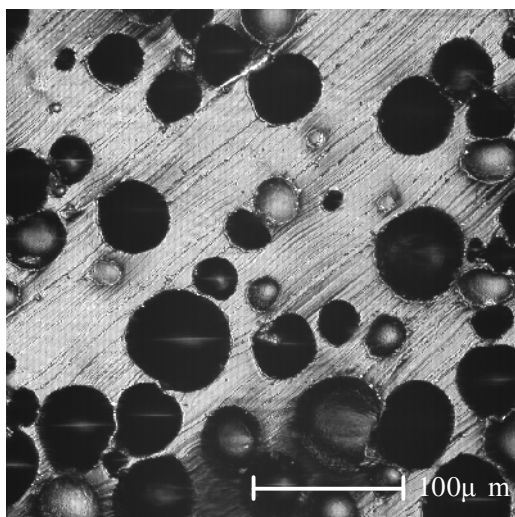


図 57 研磨パッド IC1000 におけるコンディショニング後の断面模式図

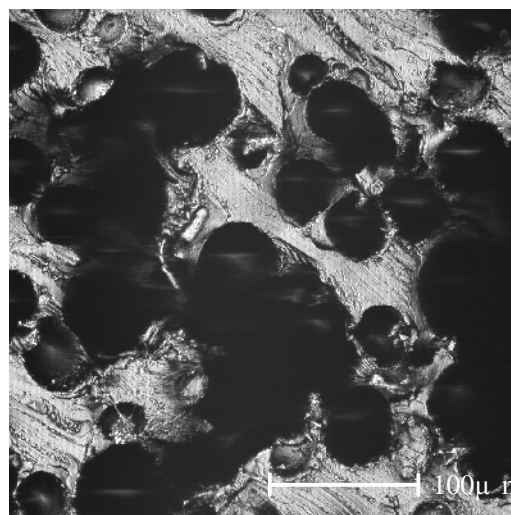
150 μm 径のダイヤモンドコンディショナーを用いて、数種類の表面粗さを形成した。また、本条件を用いてコンディショニングを行った研磨パッド表面を SEM にて観察した。図 58(a)は新品の研磨パッド、(b)は荷重 3kg、(c)は荷重 5kg、(d)は荷重 20kg にてコンディショニングを行った研磨パッド表面を示す。

図 58(a)の新品の研磨パッドは、マイクロポアが明確に観察されており、ポア以外の領域において、ほぼ平坦であることがわかる。一方、荷重 3kg でコンディショニングを行われた図 58(b)の表面は、ポア以外の平坦な部分が一部破壊されていることがわかる。荷重 10kg でコンディショニングした図 58(c)の表面は、平坦な領域もコンディショニングによって荒らされ、ポアの輪郭が不明瞭になっていることがわかる。さらに、荷重 20kg でコンディショニングした図 58(d)の表面は、ポアが

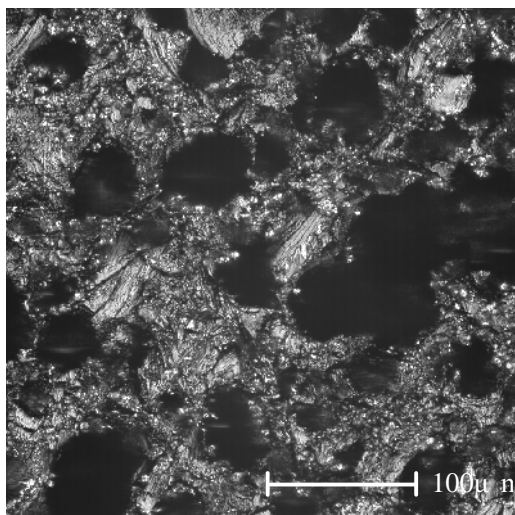
ほぼ完全に破壊され、ポアと平坦であった領域との境界も確認できなくなっていることがわかる。



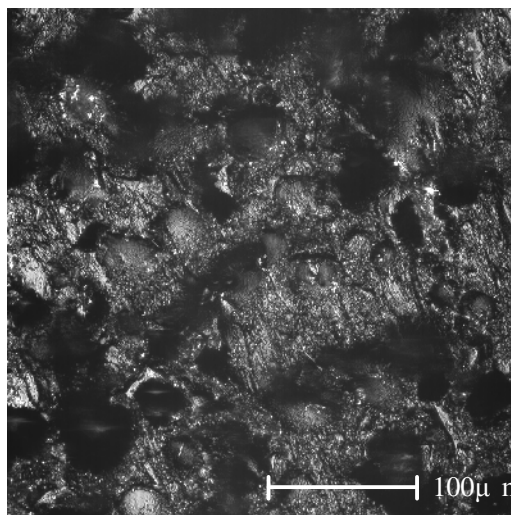
(a) コンディショニング前



(b) コンディショニング荷重 3kg



(c) コンディショニング荷重 5kg



(d) コンディショニング荷重 20kg

図 58 コンディショニング荷重を変えたときの研磨パッドの表面状態の SEM 観察

6.3 Cu 反応層の除去能力と表面粗さとの関係

図 58 の SEM 観察によって、大まかな表面状態を把握できたが、研磨スラリーによる反応層を効率的に除去できるパッド表面を知るためには各パッド表面の表面粗さに対する定量的な数値が必要である。そこで、これら 4 種類の研磨パッド表面について、表 15 に示す 2 種類のプロファイラーを用いて、表面粗さの測定を行った。また、レンジの異なる粗さ成分を区分するため、粗さを $20\mu\text{m}$ の波長域で分離して評価する事にした²⁹⁾。表 16 にパッド表面粗さの波長における分類の定義について示す。

表 15 表面粗さ測定に用いた表面粗さ測定器の仕様

	Probe profiler	Laser microscope profiler
Model	SJ-201P, Mitutoyo co.	1LM21D, Lesertech Inc.
Probe	Diameter $10\mu\text{m}$	He-Ne laser, $\lambda=633\text{nm}$
		Magnification x 400
	Base angle 90degree	Spot size: $630\mu\text{m}$
		Depth of focus: $26\mu\text{m}$

表 16 パッド表面粗さの波長における分類

Roughness classification	Cut-off wavelength
Ra_{pore}	$>20\mu\text{m}$
Ra_{cond}	$<20\mu\text{m}$

接触式プロファイラーの場合、タングステンの探針が直接研磨パッド表面接触し、そのときの Z 方向の変位量を計算して粗さ (Roughness Average: Ra) を出力するためマイクロバを含めたパッド表面全体の粗さを捉えることができる。一方、非接触式プロファイラーの場合、Z 方向にスキャンした画像の濃淡により高さデータとして取り込み、三次元の画像データとして表面粗さを取り扱えるため万能であるように思える。しかし、測定時の倍率によるレンズの焦点深度 (Depth of focus: DoF) が、Z 方向の測定分解能に影響を与えてしまう。このため、最適な倍率にて観察をする必要がある。そこで、非接触式プロファイラーの測定条件として、低倍率である 400 倍および高倍率である 1000 倍の 2 種類の条件について測定を行い、研磨性能に影響を与える表面粗さについて比較を行った。

図 59 に接触式プロファイラーでのパッド断面プロファイルの測定結果を示す。

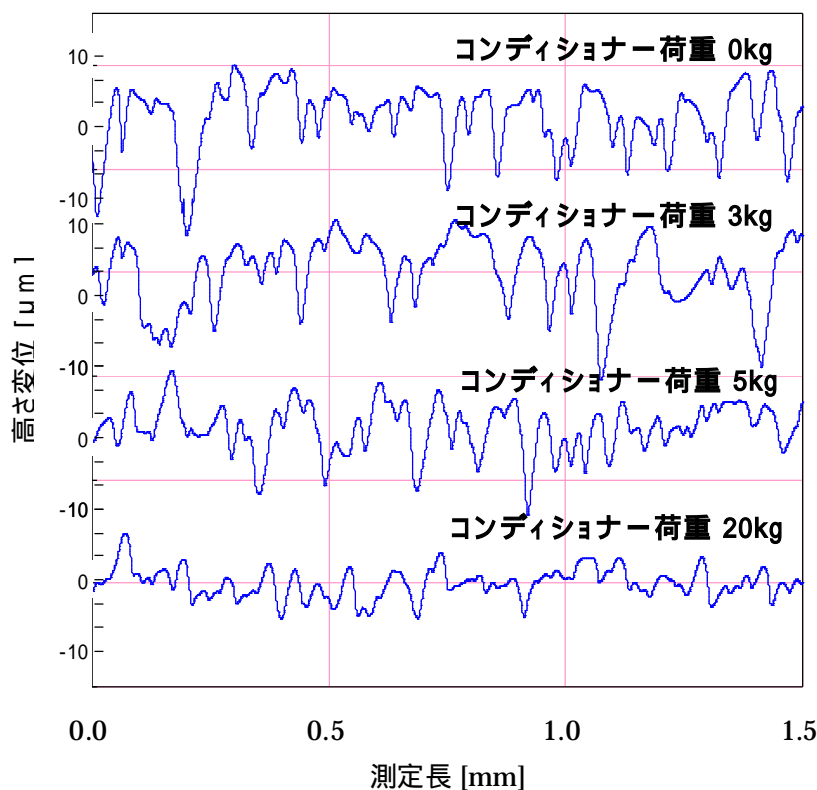


図 59 接触式プロファイラーによる研磨パッド断面の測定結果

新品及びコンディショニング荷重 3kg 及び 5kg の測定プロファイルにおいて、マイクロポア部が深い谷状の形として検出されている。しかし、荷重 20kg の測定プロファイルでは、谷状の形状が浅くなっていることを明らかにした。これは、図 58 の(a)から(d)における表面写真からも確認できるようにポアが、コンディショニングによって減少していることを的確に捉えていると言える。ただし、研磨パッド内に存在するマイクロポアの直径が $50\mu\text{m}$ であるのに対し、接触式プロファイラーで測定したデータの最大高さは、約 $20\mu\text{m}$ であった。これは、探針の先端がポア最深部まで到達していないことを示しており、接触式プロファイラーの欠点とも言える特徴である。次に、図 60 に非接触式プロファイラーの測定倍率 400 倍でのパッド断面プロファイルの測定結果を示す。

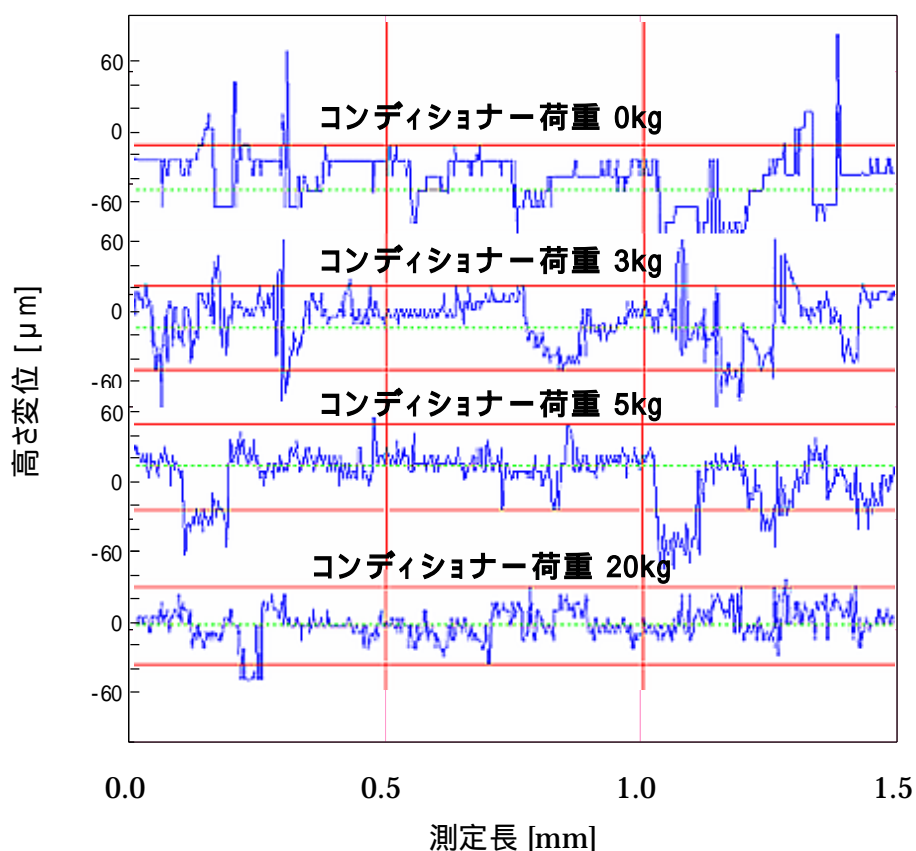


図 60 非接触式プロファイラー(倍率 400 倍)による研磨パッド断面の測定結果

新品パッド及びコンディショニング荷重 3kg でのプロファイルにおいて、隣り合うマイクロポア起因と考えられる谷部の間に平坦な場所を観察した。また、3kg においては、その平坦な場所に細かい粗さも確認できた。5kg 及び 20kg の荷重でのプロファイルでは、谷部と細かな粗さを確認できた。さらに、400 倍の測定条件において、DoF が $26\mu\text{m}$ であるため、測定基準面を最大高さの中心部に設定すると、ポア内部まで確実に測定することができる。この特徴は、測定結果中のマイクロポアに相当する谷部の深さが、約 $50\mu\text{m}$ であることから裏づけている。

次に、図 61 に非接触式プロファイラーの測定倍率 1000 倍でのパッド断面プロファイルの測定結果を示す。

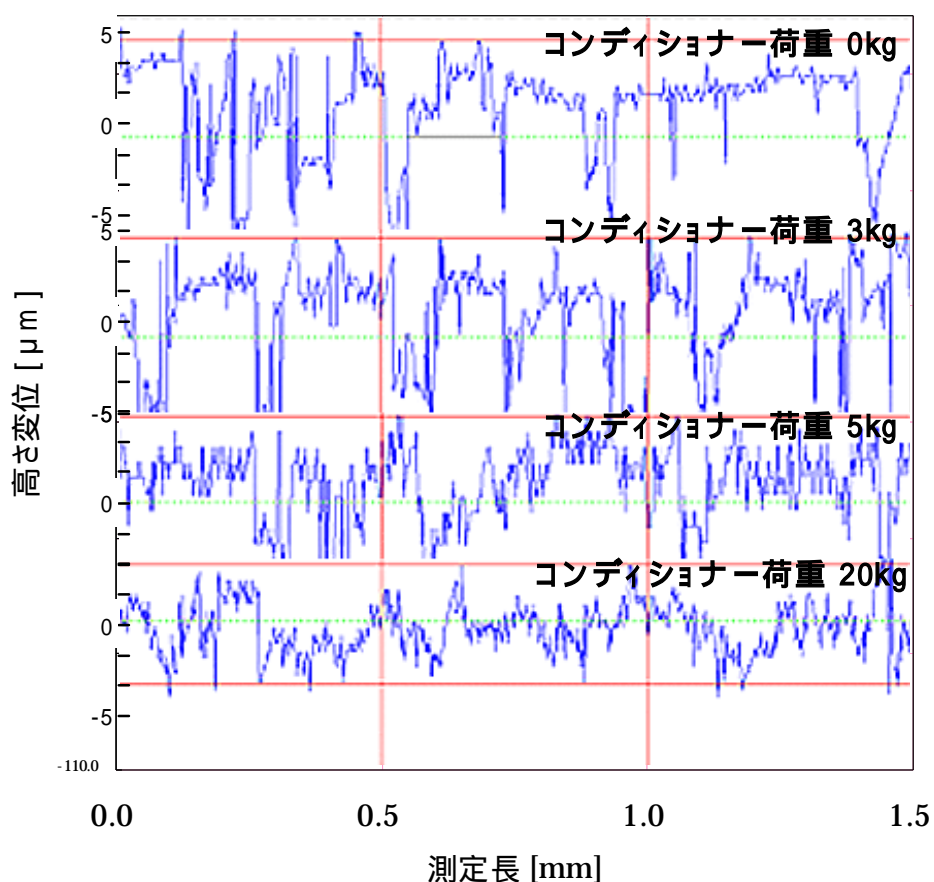


図 61 非接触式プロファイラー (倍率 1000 倍) による研磨パッド断面の測定結果

この高倍率での測定条件では、DoF $8\mu\text{m}$ であるため $50\mu\text{m}$ の深さを持つマイクロポア内部を観察することができない。つまり、マイクロポアを除いた領域であるコンディショニングによるパッドの粗さや表面傷などが測定対象になると予測できる。また、この測定結果ではZ方向に対して約 $10\mu\text{m}$ の範囲での測定となっている。新品パッドでの断面プロファイルでは、マイクロポアによる波形の落ち込みが見られるものの、ポアとポアの間にあるパッド表面の細かい傷が測定されている。また、コンディショニング荷重 5kg でのパッド表面では、新品と同じくマイクロポアによる波形の落ち込みが確認でき、平坦な領域で細かな表面粗さが新品と比べて増加していることが確認できる。これは、コンディショニングによる表面傷を検出しているためで、コンディショニング荷重 5kg 及び 20kg では、さらに細かい表面粗さが増加していることが明らかになった。ここで、これら図59から図61の断面プロファイルの測定結果を基に R_a 値として計算した。また、 R_a にマイクロポアの数十 μm クラスの凹凸と数 μm クラスの表面粗さが混在しているため、表16の定義に基づき分類して出力した。

ここで、接触式及び非接触式プロファイラーで測定した結果の中でマイクロポアによる凹凸を主とした $R_{a_{\text{pore}}}$ とコンディショニング荷重との関係について図62に示した。その結果、接触式プロファイラー及び非接触式プロファイラーの測定倍率1000倍での $R_{a_{\text{pore}}}$ は、コンディショニング荷重に対して依存性が小さく、 $2.5\mu\text{m}$ から $3.5\mu\text{m}$ の数値を示した。一方、非接触式プロファイラーの測定倍率400倍での $R_{a_{\text{pore}}}$ は、コンディショニング荷重の増加に対して減少し、新品パッドの $R_{a_{\text{pore}}}$ が約 $8\mu\text{m}$ であったのに対し、コンディショニング荷重 20kg では約 $4\mu\text{m}$ にまで減少した。この結果より、非接触式プロファイラーの測定倍率400倍での測定結果は、マイクロポア起因の表面粗さの変化を正確に捉えているものと考えられ、図58のSEM観察による表面状態と整合性があると言える。

次に、コンディショニングによる表面粗さについて評価するため、 $R_{a_{\text{cond}}}$ とコンディショニング荷重との関係について図63に示した。

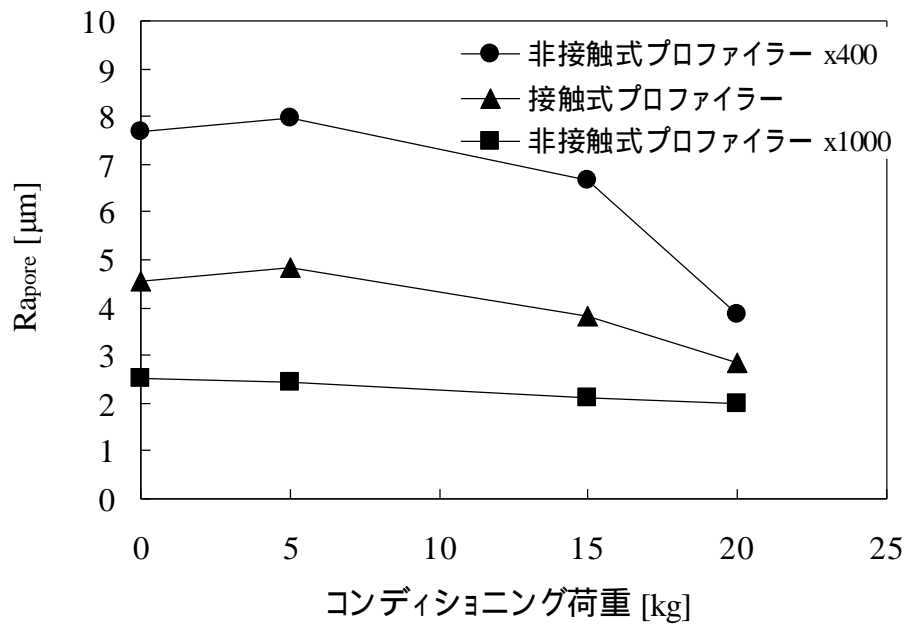


図 62 接触式(Stylus)及び非接触式プロファイラー(Optical)による表面粗さ
 $Ra_{\text{pore}} (>20 \mu\text{m})$ とコンディショニング荷重との関係

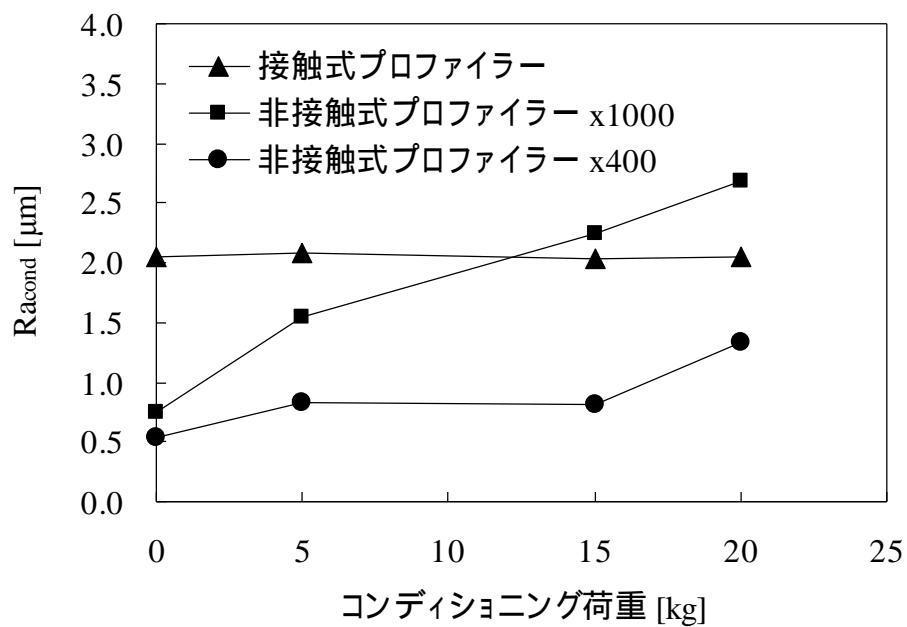


図 63 接触式(Stylus)及び非接触式プロファイラー(Optical)による表面粗さ
 $Ra_{\text{cond}} (<20 \mu\text{m})$ とコンディショニング荷重との関係

その中で、接触式プロファイラーで測定した Ra_{cond} は、コンディショニング荷重に依存せず、ほぼ一定であった。これは、接触式プロファイラーのプロブが、細かい表面粗さを捉えることができていないことを意味している。非接触式プロファイラーの倍率 400 倍での測定結果を見ると、新品パッドと荷重 5kg の間で約 $0.3 \mu\text{m}$ の粗さの増加が見られたが、荷重 15kg に増加した場合でも Ra_{cond} の値は変化しなかった。さらに、加重 20kg まで増加すると、 $0.7 \mu\text{m}$ の粗さの増加が見られた。この Ra_{cond} 値の上昇傾向は、コンディショニング荷重に対して一定ではないための確に表面粗さを捉えているとは考えにくい。次に、非接触式プロファイラーの倍率 1000 倍での測定結果を見ると、 Ra_{cond} の数値がコンディショニング荷重に対してほぼ一定の増加量を示した。これは、非接触かつ高い Z 方向の解像度での測定条件により、微小な表面粗さの変化を捉えることができたと考えられる。

これら 4 種類の研磨パッド表面が、Cu の研磨速度に与える影響を評価するため、実際に研磨評価を行った。プレストン式によると Cu の反応層の除去性能は、研磨パッドの表面粗さに依存すると考えられている³⁰⁾。パッド表面粗さの評価に用いた Cu 研磨スラリーの組成とパッド表面粗さと研磨速度の評価に用いた研磨試験条件をそれぞれ表 17 と表 18 に示す。

表 16 パッド表面粗さの評価に用いた Cu 研磨スラリーの組成

No.	pH	Chelate agent	Inhibitor	Abrasive solid	Oxidizer
1	2	Glycine 0.40 mol/L	Benzotriazole 17mol/mL	SiO ₂ 3w%	Hydrogen peroxide 5%

表 18 パッド表面粗さと研磨速度の評価に用いた研磨試験条件

研磨パッド	IC1000 050 k-grv-S400 24 ”
研磨装置	Avanti IPEC472
定盤回転数	90 [rpm]
ヘッド回転数	80 [rpm]
研磨荷重	140 [g/cm ²]

研磨評価により求められた Cu 研磨速度と Ra_{pore} との関係について図 64 に示す。その結果、接触式プロファイラーでの Ra_{pore} の値は、研磨速度に対して、反比例する傾向となった。また、非接触式プロファイラーでの Ra_{pore} の値は、接触式プロファイラーの結果と同様に研磨速度に対して反比例の傾向であるが、その傾向は一定ではなかった。よって、 Ra_{pore} の値は、Cu の研磨速度に対して相関性が低いと考えられる。次に、Cu 研磨速度と Ra_{cond} との関係について図 65 に示す。その結果、接触式プロファイラーでの Ra_{cond} の値は、ほとんど変化しておらず研磨速度に対して、ほぼ一定であることがわかる。一方、非接触式プロファイラーでの Ra_{cond} の値は、測定倍率 400 倍において、研磨速度に対してある程度の相関関係を示していることが明らかになった。さらに、測定倍率 1000 倍での Ra_{cond} の値は、Cu 研磨速度に対して一定の比例関係にあり、この測定条件下での Ra_{cond} 値を上昇させることにより研磨速度を増加させることができることを示している。

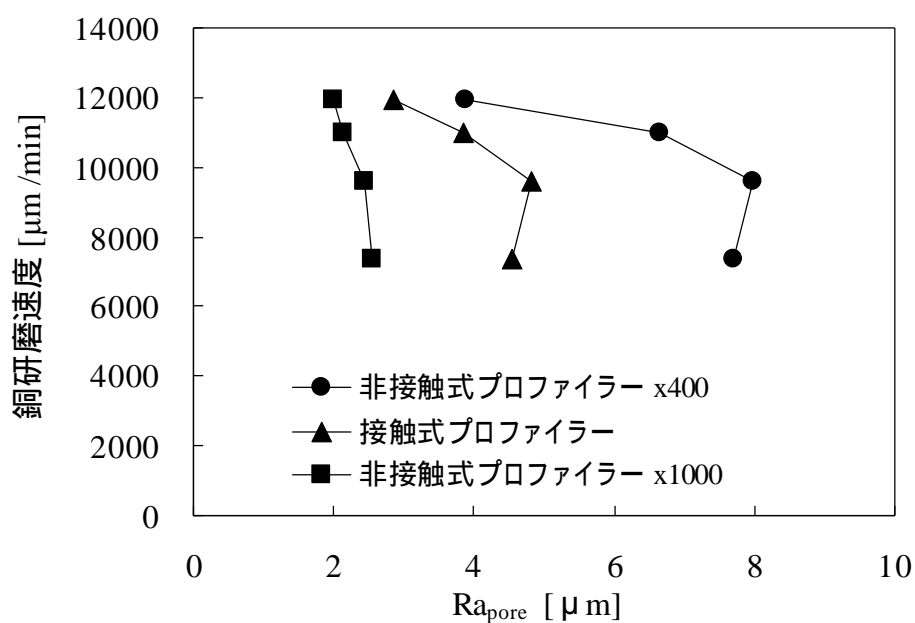


図 64 接触式 (Stylus) 及び非接触式プロファイラー (Optical) での測定による表面粗さ Ra_{pore} ($>20 \mu m$) と Cu 研磨速度との関係

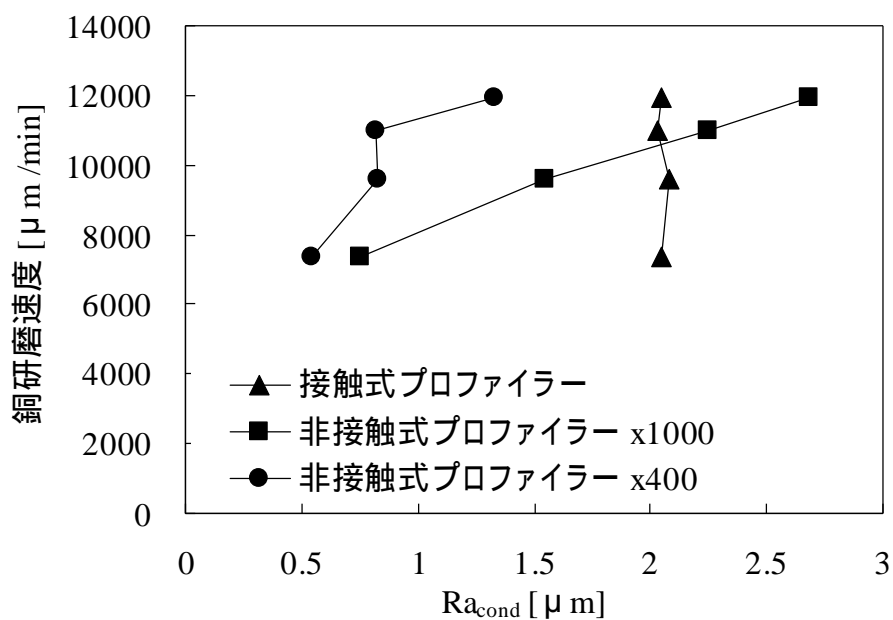


図 65 接触式 (Stylus) 及び非接触式プロファイラー (Optical) での測定による表面粗さ Ra_{cond} ($<20 \mu m$) と Cu 研磨速度との関係

6.4 まとめ

研磨パッドの表面には、マイクロポアとコンディショニングによる微小な表面粗さが存在し、接触式と非接触式プロファイラーの測定条件によって、出力される表面粗さに大きく影響することが明らかになった。それらの測定方法の中で、非接触式プロファイラーでの測定倍率 1000 倍の条件下では、コンディショニング起因のパッド表面粗さを的確に捉えることができた。また、その表面粗さは、Cu 研磨スラリーによる反応層の切削性に強く関係していることが明らかになった。

これは、Cu の研磨速度が独立発砲によるマイクロポア起因の表面粗さには依存せず、コンディショニングによる微小な表面粗さに強く関係することを示している³¹⁾。これらの結果より、コンディショニングによる研磨パッド表面の制御が重要であると考えられるため、今後、この知見は高速 Cu 研磨向けパッドの研究開発に適用していく予定である。

第7章 総括

近年、モバイル機器の高性能化により、半導体部品にも性能の向上に加え、小型化、薄型化という特性を満たす構造が求められるようになってきた。これらの要求を満たす技術として、SiPが開発された。SiPは、複数のICチップを薄層化して積層する技術でチップ間の高精度な接合技術が求められている。この次世代技術において、ICチップ内をCu配線により直接貫通させて接合する配線技術が注目されている。しかしながら、貫通孔にCuを充填するために数十 μm のCuメッキ膜を形成する必要がある、このCuメッキ膜を高速かつ高平坦に研磨する配線加工技術は、いまだ確立されていなかった。本研究では、こうした技術課題に対してCMP技術を用いた厚膜Cu配線の高速平坦加工に関する研究を行ったものである。

第1章は緒論であり、半導体の最先端パッケージング技術であるSiPの各種技法について詳説する事で、高速かつ高平坦な研磨技術の必要性を示し、本研究の位置づけを明確した。

第2章では、Cu CMPの研磨機構及びその評価方法について述べた。Cuは、延性が高い非鉄金属系の材質であるため、機械研削を行うと傷や工具の目詰まりなどの問題が発生する。よって、精密研磨を行う場合には、Cu表面の酸化によって2価のCu水和物イオンを生成し、グリシンなどのアミノ酸によるCu錯体に改質した反応層を研削する手法を取られている。これらの反応層の形成及び研削のサイクルについて説明した。また、CMP評価を行うための研磨スラリー、研磨パッド、ダイヤモンドコンディショナー、Cuウエハの基本構成及び研磨後のウエハ面の評価装置(SEM、AFM、XPS、FT-IR)についても説明した。

第3章においては、高速研磨のためのCu研磨スラリーの研究について述べた。Cuの高速研磨を実現するには、Cu表面に脆弱な反応層を速い速度で生成する事が重要である。この反応層の形成には、まずCu表面を酸化させて2価のCu水和物イオンを形成する必要がある、この反応における酸化還元電位は+0.34Vである。したがって、酸化反応を進行させてCu水和物イオンを生成するためにはCuより

も高い酸化還元電位を有する酸化剤が必要となる。また、研磨スラリーの pH 領域によって、Cu は Cu^{2+} 、Cu、CuO 及び Cu_2O の状態を取ることが知られているが、CuO 及び Cu_2O の形成は Cu 表面を不活性化させて研磨スラリーによる反応を抑制するため好ましくない。そこで、酸化剤として酸化還元電位+1.77V をもつ過酸化水素水を使用し、pH と Cu 水和物イオンの生成量との関係を調べた。その結果、強酸性域である pH2 において、Cu 水和物イオンの生成量を示す溶解速度が最も高い値を示した。また、この時の Cu 表面を XPS にて分析したところ、酸化銅の存在量が最も低い結果を示した。これらの結果より、Cu 水和物イオンの生成量は、pH2 が適している事が明らかになった。さらに、この研磨スラリー中にグリシンを添加したところ Cu 表面に脆弱な反応層が形成され、FT-R の解析において、 1650cm^{-1} 付近にカルボン酸起因によるピークが確認できたことから、グリシンと Cu の反応物であることを明らかにした。この研磨スラリーを用いて、Cu ウエハを研磨したところ最大 $5\mu\text{m}/\text{min}$ の研磨速度を得る事が出来た。一方、パターンウエハを用いて研磨評価したところ、配線の損失量が大きく平坦な研磨表面を得る事が出来なかった。

第4章においては、有限要素法による配線部への研磨パッド接触面圧の解析について述べた。研磨による配線損失は、研磨スラリーによる配線の溶解及び研磨時の荷重による研磨パッドの変形によって発生する。そこで、研磨パッドの断面モデルを設計し、有限要素法により研磨パッドの配線部への接触荷重をシミュレーションした。その結果、研磨面圧 $210\text{g}/\text{cm}^2$ の負荷条件において研磨パッド表面は、配線損失深さ $0.5\mu\text{m}$ の領域まで変形及び接触する事を明らかにした。また、ディッシング量を $0.3\mu\text{m}$ 以下にするためには、 $100\text{g}/\text{cm}^2$ の接触面圧において研磨を停止させることが必要であると結論付けた。

第5章においては、芳香族化合物系の防食剤による Cu 配線の溶解防止と損失量の低減について述べた。研磨パッドの変形及び接触による Cu 配線の損失を防ぐため、修飾基を変える事で Cu 水和物イオンとの結合力が異なる3種類の芳香族系化

合物 BTA、TTA 及び CBTA をそれぞれ研磨スラリーに添加して評価を行った。まず、形成した保護層の防食性を見るため、ポテンシオスタットを用いて Cu 表面に流れる腐食電流の測定を行った。その結果、BTA 及び TTA において、顕著な腐食電流の低下を確認できた。次に、形成した保護層の機械的強度を評価するために面圧荷重を変えて Cu 研磨を行った。また、研磨後の Cu 表面における保護層の有無を確認するため、FT-IR を用いて表面分析を行った。その結果、BTA 添加のスラリーで研磨を行ったウエハ表面は BTA のベンゼン環起因からなる強いピークが 1600cm^{-1} 付近に検出され、TTA においても同様の弱いピークを確認した。一方、CBTA を添加したスラリーで研磨したウエハ表面には、同様のピークがほとんど確認できなかった。この分析結果より、保護層の機械的強度が、BTA で最も高く、次いで TTA、CBTA であることを明らかにした。さらに、研磨速度を測定すると、BTA を添加したスラリーの研磨速度は、防食剤添加なしと比べて半減した。一方、TTA を添加した研磨スラリーでは、わずかな研磨速度の低下に留まり、CBTA では研磨速度の低下が見られなかった。これらの結果は、膜の機械的強度が強すぎると研磨速度を抑制し、高い研磨速度を得られない事を明らかにした。次に、これら防食剤の添加によるパターンウエハの段差解消性及び配線損失量の改善効果について評価した。その結果、TTA を添加したスラリーにおいて、高い研磨速度及び段差解消速度を示し、50%のオーバー研磨においても配線損失量が $0.51\text{ }\mu\text{m}$ に留まった。これらの評価結果は、防食剤として TTA を研磨液に添加する事により、研磨速度を犠牲にする事なく、配線損失量の低減が可能である事を示唆した。

第 6 章では、Cu の高速研磨に適した研磨パッドの表面状態について研究し、研磨性能との関係について述べた。半導体の配線工程で用いられる Cu CMP では、直径約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の独立発泡構造を有したポリウレタン製の研磨パッドが使用されている。また、研磨パッドは使用前に研磨物に対する研削性を高めるため、ダイヤモンド砥粒を電着させたディスクでコンディショニングが行われる。ここでは、研籍パッド表面の粗さを詳しく分析し、より効率的に反応膜を除去する事ができる

表面粗さについて評価した。研磨パッドの表面を観察すると、独立発泡による数十 μm の凹凸とコンディショニングによって形成した数 μm の粗さが混在している。そこで、これらの粗さ成分を 20 μm の波長域で分離して評価する事にした。コンディショニングによる研磨パッドの表面研削によって、独立発泡起因の粗さ成分は次第に小さくなる。一方、コンディショニング起因のパッド表面傷による粗さは、徐々に大きくなる傾向となった。これらの粗さと研磨速度とを関係を見ると、研磨速度は独立発泡による表面粗さには依存せず、コンディショニングによる粗さに強い相関関係を確認できた。また、この粗さが、大きいほど研磨速度が高くなるため、高速研磨において研磨作用面となる表面粗さの制御が重要である事を明確にした。今後、この技術は、Cu の高速研磨向けパッドとして研究開発を進めていく予定である。

本研究によって、高速研磨時に発生する配線の損失量を実験により明らかにし、有限要素法のシミュレーションによって研磨パッドの変形による配線部への接触荷重を数値化し、目標値のディッシング量に対して必要な防食剤の機械的強度を求めることができた。さらに研磨パッドの接触による配線部の損失を抑制するための防食剤を検討し、ベンゼン環にメチル基を装飾させた TTA を添加する事で Cu 表面に保護層を形成させる事で研磨速度を低下させず、耐ディッシング性を示す研磨スラリーを開発した。

本研究で得られた技術を基に開発した研磨スラリーは、厚膜 Cu 配線が使用されている SiP などの製造工程に適用できる性能を有することを確認できた。

また、現在、本研究によって得られた技術は、ニッタ・ハース株式会社によって Cu の高速研磨用スラリーとして製品化され、半導体メーカーの生産工程及び国内、海外の研究機関で使用されている。

参考文献

- (1) 丸崎,他:"Cu 貫通電極付きウエハの裏面突起電極形成",
第 18 回エレクトロニクス実装学術講演大会論文集.
- (2) 菊地,他:第 17 回エレクトロニクス実装学術講演大会論文集, pp.239-240.
- (3) 松村,他:ボルトンメトリーを用いた Cu 研磨スラリーの高速化,秋季応用物理学会学術講演会予稿集 (2006).
- (4) 松村,他:A technical approach of high removal rate Cu slurry for 3D- IC and MEMS, Electro Chem. Abstract proceeding (2007).
- (5) R.J.Gutmann, Joseph M.Steigerwald, Lu You, David T.Price et al.,
Thin.Solid films, 270, pp.596 (1995).
- (6) Q.Luo, S.Ramarajan, S.V.Babu, Thin Solid Films,335,pp.160 (1998).
- (7) J.M.Steigerwald, R.Zirpoli, S.P.Murarka, D.Price, R.J.Gutmann,
J.Electrochem.Soc., pp.2842 (1994).
- (8) J.M. Steigerwald, S.P.Murarka, R.J.Gutmann, D.J.Duquette,
J.Electrochem.Soc., pp.3512 (1994).
- (9) F.Preston et al: J. Society Glass Technology (1927)pp.11,214.
- (10) 電気学会通信教育会編,電気化学改訂版, pp.208-215 (1976).
- (11) S.Aksu, L. Wang, F.M.Doyle, Electrochem. Soc., pp.150 (2003).
- (12) 本間: ダマシン配線のための CMP 技術, 38, 2, pp.102~107 (2000).
- (13) M.Prourbaix et al: Atlas of Electro-Chemical Equilibrium, Pergamon
Press-CEBELCOR, (1996).
- (14) S.Aksua, Electrochem. Soc. pp.152 (2005).
- (15) 土肥:半導体 CMP 技術,工業調査会, pp.135 (2000).
- (16) 松村,他: International Conference of Planarization Technology,
pp.342 (2006).

- (17) 松村,他:ボルトンメトリーを用いた Cu 研磨スラリーの高速化,秋季応用物理学会学術講演会予稿集,(2006).
- (18) M.Hariharaputhiran, S.Ramarajan, and S.V.Babu, Mater.Res.Soc. Symp. Proc., pp.566 (1999).
- (19) C.Zhou, L.Shan, J.Roberthight, S.Danyluk, Tribology transactions vol.45, pp.232-238 (2002).
- (20) J.Lua and D.A.Dornfeld, " Effects of abrasive size distribution in chemical mechanical planarization: modeling and verifcation, " *IEEE Transcation:semiconductor Manufacturing*, in Press, (2003).
- (21) T.Nishioka,et.al.: Proc. Of intern'l Interconnect technology Conf., pp.89 (1999).
- (22) J.M.Steigerwald, S.P.Murarka, R.J.Cutmann, Chemical chechanical planarization of Microelectronic materials, (1997).
- (23) Q.Luo, S.Ramarajan, and S.V.Babu, Thin Solid Filmspp., pp.335 (1998).
- (24) R.Walker, Corrosion (Houston), pp.290 (1973).
- (25) R.Thomas, V.brusic, F.B.Kaufman, G.S.Frankel, S.Motakef, B.Rush, *J.Vac. Sci technol.*, pp.8 (1998).
- (26) J.Won.Lee, M.Cheol.Kang, J.Jeong.Kim, Journal of the electro-chemical society, pp.152 (2005).
- (27) M. T.Wabg et al :Thin Solid Films, 308-309 pp.518~522 (1997).
- (28) 西岡岳,トライボロジスト 第45巻, pp.721-726 (2000).
- (29) A.Scott.Lawing, SEMI Technology Symposium, pp.114 (2004).
- (30) Y.Matsumura, M.Kinoshita, T.Hirao, J.J.Appl.Phys (2007).
- (31) 西山雅也,他: 2005 年精密工学会秋季大会予稿集, pp.212.

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、終始懇切なるご指導、ご助言とご鞭撻を賜りました高知工科大学総合研究所 平尾孝教授に心より感謝申し上げます。また、本論文の作成にあたり、貴重なご指導、ご助言を頂きました高知工科大学大学院工学研究科 成沢忠教授、八田章光教授、高知工科大学総合研究所 安田幸夫教授及び古田守准教授に深く感謝致します。

また、本研究遂行の機会を長期に亘って与えて下さり、研究についてのご指導を賜りましたニッタ・ハース株式会社 故青木勝詔前社長、木下正治社長に深く感謝致します。

本論文における高速研磨のための Cu 研磨スラリーの研究は、本学及びニッタ・ハース株式会社で行われたものであり、ご指導及び支援下さったニッタ・ハース株式会社 繁田好胤取締役、山本和正部長、礪部晶センター長、吉田光一部長、能條治輝課長、小向拓治課長代理、朴裁弘課長をはじめとする皆様に心より感謝致します。

本論文における有限要素法による配線部への研磨パッド接触面圧の解析は、ニッタ株式会社テクニカルセンター開発サポート室との共同研究の成果が中心となっており、ご指導、御討論ならびに解析にご協力頂いた木元省吾氏に心より御礼申し上げます。

本研究は、以上に書ききれなかった多くの方々のご協力、ご鞭撻により達成できたものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。

最後に、学生時代より影ながら支えてくれた両親に感謝すると共に、本研究生生活に理解を示し応援し続けてくれた妻 智、長女 心瑞の支援の賜であることを書き添え、心より感謝を捧げる次第です。

研究実績

発表論文

- (1) “ *Resolution of pad surface roughness on Cu CMP*”
Y.Matsumura, M.Kinoshita, T.Hirao: Proc. Pacific Rim Int. Conf., 2005,
p.418.
- (2) “ *The analysis of electrochemical behavior for Cu removal rate*”
Y.Matsumura, M.Kinoshita, T.Hirao: Proc. Int. Conf. on Planarization
Technol., 2006.
- (3) “ *Analysis of pad surface roughness on copper chemical mechanical
planarization*”
Y.Matsumura, M.Kinoshita, T.Hirao: Jpn. J. Appl. Phys., vol.47, 2008.
- (4) “ *Technical approach of high removal rate Cu slurry for 3D-IC MEMS*”
Y.Matsumura, M.Kinoshita, A.Isobe, T.Hirao: Proc. Int. Semiconductor
Technol. Conf. in Shanghai.

国際学会

- (1) “ *Resolution of pad surface roughness on Cu CMP*”
Y.Matsumura, M.Kinoshita: presented at Pacific Rim Int. Conf., Korea,
2005, (Poster session).
- (2) “ *The analysis of electrochemical behavior for Cu removal rate*”
Y.Matsumura, M.Kinoshita: presented at Int. Conf. on Planarization
Technol., Sanfrancisco, 2006, (Poster session).
- (3) “ *The analysis of electrochemical behavior for Cu removal rate*”
Y.Matsumura, M.Kinoshita, A.Isobe, T.Hirao: presented at Int.
Semiconductor Technol. Conf. in Shanghai, (Oral session).

国内学会、会議

(1) “ ボルタンメトリーを用いた銅研磨スラリーの高速化 ”

松村 義之, 木下 正治, 平尾 孝

第 67 回応用物理学会学術講演会, 立命館大学, 応用物理学会予稿集, p.752
2006.

(2) “ 厚膜銅配線の高速研磨プロセス ”

松村 義之, 磯部 晶, 木下 正治, 平尾 孝

プラナリゼーション CMP とその応用技術専門委員会第 59 回研究会, p.41
2007.

(3) “ 厚膜銅回路の高速研磨における防食剤の検討 ”

松村 義之, 木下 正治, 平尾 孝

第 68 回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 講演会予稿集, p.833
2007.

特許（本研究に関するもの 計 5 件）

(1) 特願 2004-73482 研磨パッド

(2) 特願 2005-14443 金属膜の高速研磨用研磨液及びその研磨方法

(3) 特願 出願中 銅研磨スラリー（酸化剤に関するもの）

(4) 特願 出願中 銅研磨スラリー（防食剤に関するもの）

(5) 特願 出願中 銅研磨スラリー（防食剤に関するもの）